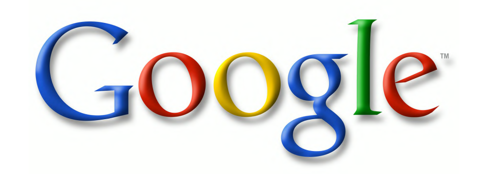
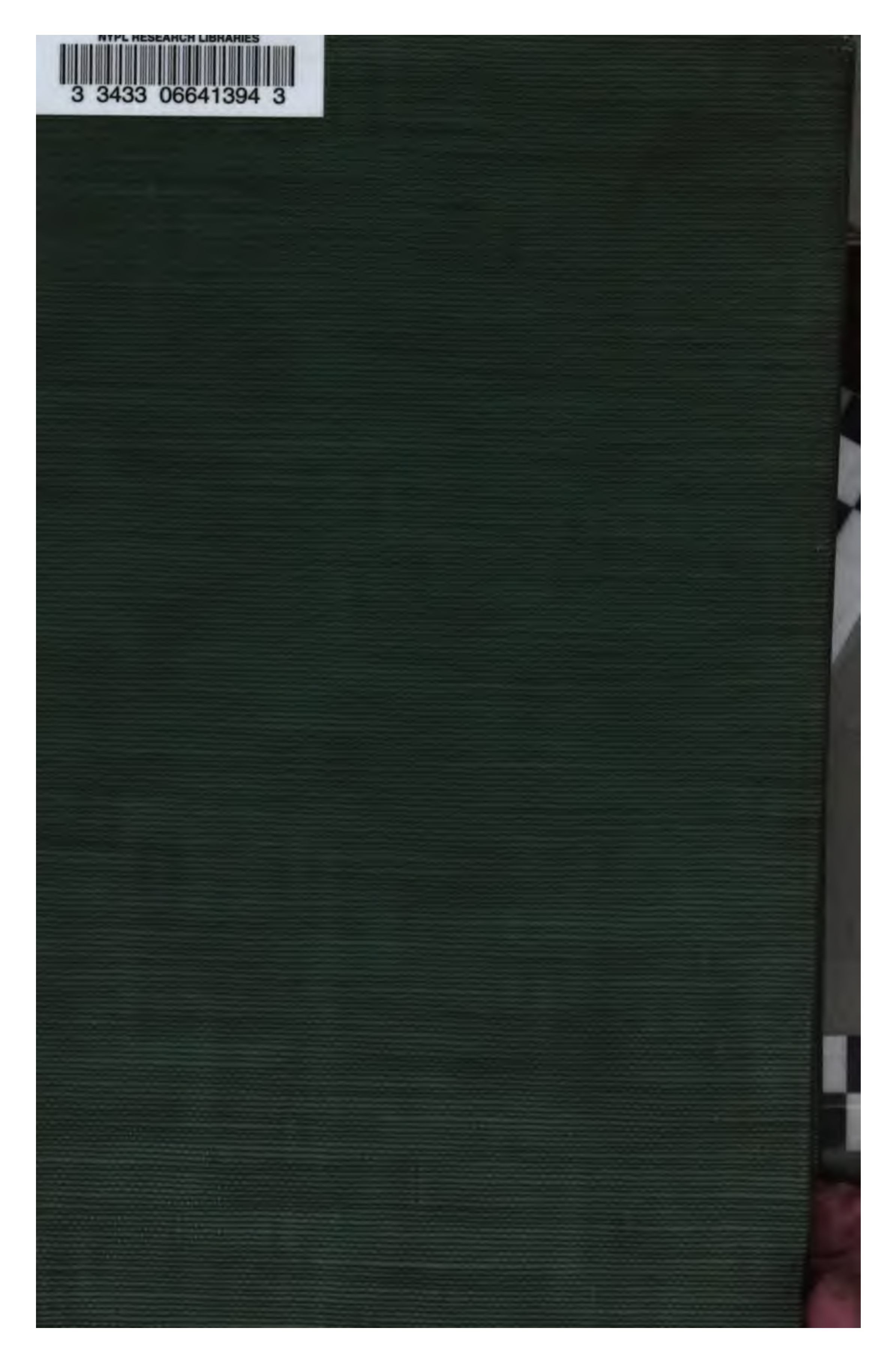












DIE

MODERNEN THEORIEN

DER

CHEMIE

UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE

CHEMISCHE MECHANIK.

DIE MODERNEN THEORIEN DER CHEMIE

UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE

CHEMISCHE MECHANIK

VON

DR. LOTHAR MEYER,

ORD. PROF. DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

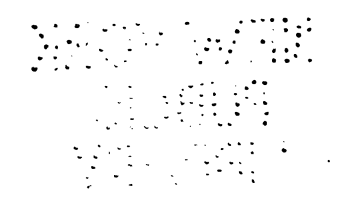
FÜNFTE AUFLAGE.

BRESLAU

VERLAG VON MARUSCHKE & BERENDT.

1884.





Herrn

PROF. DR. R. W. BUNSEN,

Gr. Bad. Geh. Rath in Heidelberg,

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.



Vorwort zur vierten Auflage.

Als ich im Jahre 1862 die Ausarbeitung der ersten Auflage dieser Schrift begann, liess ich mich von der Absicht und der Hoffnung leiten, durch deren Veröffentlichung zur Beseitigung der Unklarheiten und Zweifel, welche sich in den damals um die Beherrschung der Chemie streitenden Ansichten und Theorien so zahlreich nachweisen liessen, mein Scherflein beizutragen. Ich war der Meinung, dass die Verworrenheit der Polemik jener Zeit in der Hauptsache auf falschen Auffassungen der Bedeutung der Hypothesen und Theorien beruhe, denen die Einen einen gar zu grossen, die Anderen einen viel zu geringen Werth beizulegen geneigt waren. Die Hypothesen und die auf sie gegründeten Theorien als nothwendige Hülfsmittel auch der chemischen Forschung darzustellen, ihre Geltung aber auf das Maass einzuschränken, welches ihnen in der theoretischen Physik seit lange zugestanden wird, war der Hauptzweck meines Unternehmens. Ich hoffte damit der weiteren Entwickelung der theoretischen Chemie die Wege zu ebnen und zugleich die neueren Ergebnisse derselben weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Als ich aber zwei Jahre später nach dreimaliger Bearbeitung das Manuscript dem Drucke übergab, glaubte ich zwar noch den der Chemie ferner stehenden Naturforschern einen Dienst zu erweisen; aber meine Hoffnung, der Chemie selbst und manchem ihrer Vertreter einigen Nutzen zu bringen, war einem bangen Zweifel gewichen. Ich war mir wohl bewusst, dass ich durch eine Schrift rein theoretischen Inhaltes schroff gegen das allgemein befolgte Herkommen verstiess, nach welchem nur gelegentlich der Veröffentlichung experimenteller Arbeiten einige vorsichtige Andeutungen theoretischer Betrachtungen erlaubt waren. Hatte ich mich trotz-

dem muthig an die Arbeit gemacht, so erschien es mir doch sehr fraglich, ob das Ergebniss derselben so ausgefallen sei, dass die Verzeihung der Fachgenossen dem Verstosse gegen die Regel zutheil werden möchte. Dazu erschien mir mein Schriftchen zu wenig eingehend und zu arm an positivem Inhalte, so sehr, dass ich nicht mehr wagte, es, wie ich beabsichtigt hatte, meinem verehrten Lehrer zu widmen.

Die freundliche Aufnahme, welche dasselbe auch bei den Chemikern, ich darf wohl sagen, aller Richtungen und Parteien gefunden, hat mir zu meiner Freude gezeigt, dass meine Zweifel einer, wenn auch nicht ganz ungerechtfertigten, so doch übertriebenen Besorgniss entsprungen waren. Gerade eine gedrängte, durch unparteiische Kritik gesichtete Zusammenstellung der herrschenden oder um die Herrschaft streitenden Theorien war, wie mir vielfach versichert wurde, auch den Chemikern zu jener Zeit sehr erwünscht und wurde daher freundlich aufgenommen. Ob sie wirklich, wie ich gehofft, zum besseren Verständnisse und damit zur Ausgleichung der einander scheinbar oder wirklich widerstreitenden Ansichten beigetragen, steht zu beurtheilen nicht mir zu.

Das Ziel indessen, das die erste Auflage sich steckte, auf die nothwendige Klärung der gährenden Meinungen der Chemiker hinzuwirken und zugleich auch den anderen Naturforschern die kürzlich erfolgte Umwälzung des chemischen Systemes verständlich zu machen, dieses Ziel war ein wesentlich ephemeres, das seinen Charakter auch der Form der Schrift aufdrückte. Es konnte zweifelhaft erscheinen, ob jemals eine zweite Bearbeitung derselben nöthig, ja räthlich sein würde. Da indessen das etliche Jahre vergriffene Buch fortwährend in seiner ersten Gestalt begehrt blieb, so habe ich, dem Wunsche der Verlagshandlung nachgebend, in die Herstellung der zweiten und folgenden Auflagen gewilligt. Um diese den veränderten Verhältnissen anzupassen, war eine durchgreifende Umarbeitung erforderlich, bei welcher ich einerseits bestrebt war, auch die neueste Entwickelung der chemischen Theorien zur Darstellung zu bringen, andererseits aber glaubte, durch Einfügung der wichtigsten empirischen Daten das Verständniss der aus denselben gezogenen theoretischen Schlussfolgerungen erleichtern und ihre Begründung besser hervorheben zu sollen. Durch diese Vermehrung des Beobachtungsmaterials hat sich das Buch der Form eines Lehr- und Handbuches mehr genähert; es ganz in eine solche zu bringen, schien mir, bisher wenigstens, nicht rathsam. Um seine Brauchbarkeit als Hand-

und Nachschlagebuch zu erhöhen, habe ich die in der ersten Auflage äusserlich nicht hervorgehobene Eintheilung durch Zerlegung des ganzen Buches, ausser Einleitung und Schlusswort, in bestimmte Abschnitte deutlich hervortreten lassen. Die Zahl derselben ist in dieser vierten Auflage von neun auf sechzehn gestiegen, eingetheilt in drei Bücher, deren erstes die Atome und ihre Eigenschaften, das zweite die Statik oder die Lehre vom Gleichgewichte der Atome in den Verbindungen, das dritte die Dynamik oder die Lehre vom chemischen Umsatze behandelt. Diese Eintheilung in drei Bücher brachte es mit sich, dass der früher letzte (IX) Abschnitt des ganzen Werkes dem ersten Buche (als V. Abschnitt) einverleibt werden musste. Durch diese und einige andere Umstellungen sind wiederum die Nummern der Paragraphen von § 34 an verändert worden. Zum leichteren Auffinden eines etwa aus der vorhergehenden Auflage citirten Paragraphen habe ich die Nummern der dritten Auflage in Klammern beigesetzt, wo der Inhalt in der Hauptsache erhalten blieb. Die ganz neu redigirten Paragraphen tragen nur eine Nummer.

Ich habe diese Schrift „die modernen Theorien der Chemie“ genannt und diese Bezeichnung auch für die zweite und folgenden Auflagen beibehalten, obschon gegen dieselbe Bedenken erhoben worden sind. Ich brauche wohl kaum zu sagen, dass ich bei diesem Titel nicht an Modesachen gedacht, sondern den Ausdruck „modern“ im Gegensatze zu „antik“ oder „alt“ in dem Sinne gebraucht habe, wie er in der Geschichte von Kunst und Wissenschaft gebraucht wird. Ein solcher Gegensatz bestand, als die erste Auflage erschien, ganz unbedingt, ein Gegensatz von derselben Schroffheit, wie er nur je zwischen antiker und moderner Kunst und Bildung bestanden hat. Wenn ich demnach noch heute glaube, dass der Ausdruck nicht unpassend gewählt war, so bin ich doch nie damit einverstanden gewesen, dass spätere Autoren das Beiwort „modern“, das ich von den Theorien gebraucht hatte, auf die Chemie selbst übertrugen; denn meines Erachtens war keine der in den letzten hundert Jahren eingetretenen Aenderungen der Chemie, mit alleiniger Ausnahme vielleicht des Ueberganges vom phlogistischen zum antiphlogistischen Systeme, so durchgreifend, dass man sie als Grenzpunkt einer alten und einer neuen oder modernen Chemie anzusehen befugt wäre. Der Uebergang vom dualistischen zum unitaren Systeme, so viel Aenderungen er auch mit sich bringen mochte, berechtigt dazu gewiss nicht; denn der wesentlichste Inhalt der Wissenschaft, die wichtigsten Forschungs-

methoden sind ungeändert geblieben oder haben sich allmählich und stetig weiter entwickelt. Dass von einer Anzahl längst vorhandener Hypothesen einige zurückgedrängt, andere zu allgemeiner Anerkennung gelangt sind, ist gewiss kein genügender Grund, die heutige Chemie der in der ersten Hälfte des Jahrhunderts gelehrten als eine neue, moderne Wissenschaft entgegenzustellen, während allerdings zwischen den heute und den damals herrschenden Theorien ein scharf ausgesprochener Gegensatz besteht. Aus diesen Gründen war ich schon bei einer früheren Gelegenheit im Begriffe, mich gegen die Uebertragung der Bezeichnung „modern" von den Theorien auf die Chemie selbst auszusprechen, habe dieses aber unterlassen, weil ich fand, dass dieselbe Uebertragung bei dem Uebergange von dem phlogistischen zum antiphlogistischen Systeme schon einmal dagewesen ist. Lavoisier gab sein antiphlogistisches System heraus unter dem Titel: „Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes," während einige Jahre später Fourcroy seine „Philosophie chimique ou vérités fondamentales de la chimie moderne" veröffentlichte. Beide Arten der Anwendung des Wortes „modern" haben also eine gewisse historische Berechtigung, die um so eher beachtet zu werden verdient, als eine Aehnlichkeit zwischen dem fünften und sechsten Jahrzehnde dieses und dem Ende des vorigen Jahrhunderts nicht zu verkennen ist*).

Um ein weiter eingehendes Studium der behandelten Gegenstände zu erleichtern, sind, wie in der ersten Auflage, auch in den folgenden die wichtigsten Literaturnachweise gegeben worden. In diesen habe ich mir indessen eine gewisse Beschränkung auferlegen müssen, da es unmöglich war, bei jedem Gegenstande jeden Autor zu citiren, der sich erfolgreich mit demselben beschäftigt hat. Bei empirischen Daten, die aus den Hand- und Lehrbüchern oder den Jahresberichten leicht entnommen werden können, habe ich in der Regel jedes Citat weggelassen, bei weniger leicht aufzufindenden dagegen die Quellen möglichst vollständig angegeben. Theoretische Ansichten bin ich gewissenhaft bestrebt gewesen auf ihren wirklichen Urheber zurückzuführen, ohne indessen bei jedem benutzten Satze anzugeben, wann und wo er zuerst gedruckt worden. Ich habe

*) Diese schon in der Vorrede zur zweiten Auflage enthaltene Stelle hat Herr Albrecht Rau (Die Entwickelung der modernen Chemie, Braunschweig 1879, S. 34) in unglaublicher Weise dahin missverstanden, als hätte ich die Person eines der „Männer der modernen Chemie" mit Lavoisier vergleichen wollen.

geglaubt, dass, wo allgemeine Regeln und leitende Grundsätze in die Wissenschaft eingeführt wurden, es genüge, die Autoren anzugeben, welche dieselben zuerst ausgesprochen, erweitert oder den Umfang ihrer Geltung klar bezeichnet haben, dass es dagegen nicht nur unnöthig, sondern ganz unthunlich sei, auch alle die Schriftsteller zu citiren, welche diese Grundsätze im einzelnen zur Anwendung gebracht haben. So z. B. habe ich die Arbeiten angeführt, welche zu der Feststellung der jetzt für die Bestimmung der Atomgewichte maassgebenden allgemeinen Regeln wesentlich beigetragen, nicht aber auch, so werthvoll sie sein mögen, alle diejenigen, welche für die Anerkennung dieser Regeln und die Anwendung derselben auf die einzelnen Elemente gewirkt haben. Ebensowenig habe ich, einige besonders hervorzuhebende Fälle ausgenommen, geglaubt, für jede einzelne Anwendung des Atomverkettungsgesetzes erforschen und angeben zu sollen, wo dieselbe zum ersten male benutzt wurde. Vollständigkeit in Citaten dieser Art zu erreichen, würde kaum möglich, und volle Sicherheit jedenfalls nur mit einem ganz unverhältnissmässig grossen Aufwande von Zeit und Mühe zu gewinnen gewesen sein. Wenn ich vielleicht hoffen darf, in den meisten Abschnitten im grossen und ganzen das richtige Maass eingehalten zu haben, so war ich doch von Anfang an in Zweifel, ob auch die von den Combinationsformen und der Verkettung der Atome handelnden Abschnitte in dieser Hinsicht die Billigung meiner Fachgenossen finden würden; und in der That ist mir der Vorwurf nicht erspart geblieben, dass ich den Antheil einiger Forscher an der Entwickelung der die Constitution organischer Verbindungen erklärenden Theorien nicht genügend gewürdigt hätte.

Ich konnte und kann darauf nur antworten, dass ich mir nicht die Aufgabe gestellt hatte, eine Geschichte der organischen Chemie zu schreiben, vielmehr nur die Entwickelung ganz bestimmter, nach langen Kämpfen zur Geltung gelangter Theorien habe schildern wollen. Nun ist aber der Ursprung und die Entstehung der Mehrzahl der besprochenen Theorien, z. B. der atomistischen Dalton's, der Avogadro's und der von Dulong und Petit, leicht zu übersehen und einfach in kurzen Zügen historisch darzustellen. Nicht so die Entwickelung des typischen Systemes und der Theorie der Atomverkettung, welche weder das Ergebniss einer bestimmten Reihe von Beobachtungen sind, noch auch in scharfen Zügen in einem einzigen Gusse geschaffen wurden. Sie waren und sind vielmehr die langsam gereifte Frucht zahlreicher experimenteller Arbeiten wie theoretischer Speculationen.

Sie entstanden, wuchsen und erstarkten nicht nur durch die Untersuchungen und Argumente ihrer Begründer und Vertheidiger, sondern fast ebenso sehr durch die ihrer bedingten oder unbedingten Gegner und Widersacher, so dass fast sämmtliche Chemiker, welche am Fortschritte der Chemie, besonders der organischen, arbeiteten, mittelbar oder unmittelbar die Entwickelung der genannten Theorie vorbereiten oder befördern halfen. Dieses Verhältniss ist zwar im Texte nicht ganz unerwähnt geblieben, aber weder im einzelnen ausgeführt, noch aus den gegebenen Citaten ersichtlich. Um es klar zu legen, hätte ich nicht nur das vielleicht jetzt schon zu reichlich aufgenommene Material chemischer Beobachtungen noch sehr erheblich vermehren und viel ausführlicher besprechen müssen; sondern es würde sich mir ausserdem eine ganz besondere Schwierigkeit aus der sehr verschiedenen Stellung ergeben haben, welche die einzelnen Chemiker theoretischen Betrachtungen gegenüber eingenommen haben und zum Theil noch einnehmen. Manche Beobachter, deren experimentelle Arbeiten ganz neue Gebiete erschlossen, auf denen auch die theoretische Chemie reiche Früchte erntete, zogen es vor, die Speculationen, von denen sie sich in ihren Untersuchungen leiten liessen, entweder gänzlich zu unterdrücken oder doch nur leise anzudeuten und dem Leser zu überlassen, die fast mit Nothwendigkeit sich ergebenden theoretischen Folgerungen aus den neuen Entdeckungen selbst zu ziehen. Andere bedienten sich für ihre theoretischen Betrachtungen ihnen eigenthümlicher, heute nicht ohne Mühe zu enträthselnder Ausdrücke und Formeln; die chemische Terminologie war längere Zeit hindurch in einer der Auflösung nahen Verwirrung, in der dasselbe Wort bei verschiedenen Parteien oft ganz entgegengesetzte Bedeutung erhielt. Es würde daher eine eingehende Discussion der Ausdrucksweise verschiedener Zeiten und Systeme und eine Uebersetzung derselben in die heutige Sprache erforderlich gewesen sein. Zudem entstanden und verschwanden die Gegensätze nicht allein in der literarischen Polemik, sondern oft auch im persönlichen Austausche der Meinungen, über welchen keine Literatur Auskunft giebt. Alle diese Verhältnisse lassen eine historisch vollkommen treue Darstellung der Entwickelungsgeschichte der Atomverkettungstheorie als eine zwar höchst anziehende, aber auch ausserordentlich schwierige Aufgabe erscheinen, die, wenn auch für die gegenwärtige Generation nicht mehr unlösbar, doch so kurzer Hand, wie es hier nothwendig gewesen wäre, sich nicht abthuen lässt. In dieser Erwägung bin ich, wenn auch ungern,

von dem Versuche, eine Skizze dieser Geschichte zu geben, abgestanden und habe, wie in der ersten Auflage, in der allgemeinen Darstellung nur die Forscher erwähnt, von welchen die Theorie eine ganz bestimmte, genau anzugebende Form empfing, andere dagegen nur da, wo ich einzelne Beispiele ihren Arbeiten entnahm.

Die wesentlichste Aenderung gegen die vorhergehenden hat diese vierte Auflage dadurch erfahren, dass ich mich, trotz der z. Th. noch fortbestehenden, in der Vorrede zur zweiten Auflage erwähnten Bedenken entschlossen habe, der chemischen Statik als drittes Buch die Dynamik anzureihen und sie dadurch zur Mechanik zu erweitern. Bei dem unfertigen Zustande des neu zu bearbeitenden Gebietes ist mir dieser Entschluss nicht leicht geworden. Da mir jedoch, was an zuverlässigem Materiale vorliegt, zum nothdürftigen Aufbaue eines Gerüstes ausreichend erschien, aus welchem durch Einfügung künftiger Arbeiten der wirkliche Bau einer chemischen Mechanik hervorgehen kann, so habe ich mich der zwar mühsamen, aber auch reizvollen Aufgabe nicht länger entziehen wollen. Bei der Ausführung fand ich freilich, dass die Arbeit schwieriger und vielleicht auch undankbarer war, als ich mir vorgestellt hatte. Auswahl und Anordnung des Stoffes sind wiederholt geändert worden, und fast ebenso viel Mühe wie der jetzige Inhalt des dritten Buches haben mir Dinge gemacht, welche ich nach reiflicher Ueberlegung schliesslich aus demselben weggelassen habe. Da es mir während der Lehrthätigkeit des Semesters nicht gelingen wollte, die zur Sammlung, Sichtung und Zusammenstellung des Materiales erforderliche Musse zu finden, die Ferien aber auch noch anderen Zwecken dienen mussten, so ist die Ausgabe des dritten Buches zu der Verlagshandlung und meinem eigenen Leidwesen sehr verzögert worden. Hätte ich dies voraussehen können, so würde ich es vorgezogen haben, die beiden ersten Bücher zu einem Bande abzuschliessen und das dritte als zweiten Band folgen zu lassen. Einige seit der Ausgabe der beiden ersten Bücher nothwendig gewordene Aenderungen derselben finden sich am Schlusse des Werkes.

Die einzelnen Abschnitte des dritten Buches sind an Inhalt und Umfang sehr ungleich, und zwar aus verschiedenen Gründen. Wo die theoretische Betrachtung des Gegenstandes, so weit sie zur Zeit überhaupt durchführbar ist, sich kurz zusammenfassen und ohne Anführung vieler Einzelheiten darstellen liess, habe ich mich hiermit begnügt und dem Leser die Anwendung der Theorie auf die

speciellen Fälle überlassen. Wo die Darstellung der unmittelbaren Anlehnung an die Ergebnisse der Beobachtungen zu bedürfen schien, habe ich letztere gleichwohl nicht aufgenommen, wenn dieselben an anderen, leicht zugänglichen Orten zusammengestellt zu finden sind, sondern lieber auf diese verwiesen. Dies gilt besonders von den Wärmewirkungen der verschiedensten Art, für welche ich auf J. Thomsen's Originalwerk und die Zusammenstellungen von A. Naumann und H. Jahn verweisen konnte. Nicht aufgenommen, sondern grundsätzlich ausgeschlossen habe ich ferner alles, was für eine theoretische Behandlung noch nicht reif erschien; und dahin gehören abermals lange Reihen thermochemischer Daten, welche zwar gewisse Regelmässigkeiten zeigen, trotzdem aber zur Zeit nur den Werth rein empirischen Materials haben, das theoretisch noch nicht mit einiger Sicherheit zu verwerthen ist. Ferner gehört hieher die Unzahl photochemischer Beobachtungen, welche bei aller praktischen Wichtigkeit und trotz vieler die Aufmerksamkeit anziehender Eigenthümlichkeiten, doch nicht in ähnlicher Weise der allgemeinen theoretischen Behandlung zugänglich sind wie die von Bunsen und Roscoe ausgeführten Messungen.

Nur zwei Abschnitte habe ich reichlich mit experimentellen Angaben ausgestattet, den über die Elektrolyse und den über Massenwirkung handelnden. Zwar besitzen wir einige grössere Werke, welche sich mit der Elektrolyse und verwandten Gegenständen eingehend beschäftigen; doch habe ich mich weder auf dieselben stützen, noch häufig auf sie verweisen können, da sie sämmtlich, auch das reichhaltige Sammelwerk von G. Wiedemann nicht ausgenommen, vom Standpunkte des Physikers aus für Physiker geschrieben sind, und nicht, wie es der Chemiker braucht, die Abhängigkeit der Erscheinungen von der stofflichen Natur der betheiligten Körper als Hauptsache behandeln. Durch diese Lage der Dinge bin ich genöthigt gewesen, fast jede benutzte Thatsache der Originalabhandlung zu entnehmen, um zuverlässig beurtheilen zu können, wie weit sie theoretisch verwerthbar sei. Ich darf vielleicht hoffen, dass meine zunächst nur für die Zwecke des Chemikers gemachte Zusammenstellung bekannter Thatsachen auch manchem Physiker nicht ganz unwillkommen sein möchte, und dass vielleicht die Lücken, die sie aufweiset, und die Zweifel, denen sie Raum lässt, zu neuen Untersuchungen anregen werden. Vielleicht kann sie andererseits auch etwas dazu beitragen, dass den auf diesem Gebiete in neuerer Zeit so erfolgreich thätigen Physikern, die Chemiker endlich einmal wieder entgegenkommen

und das fast ganz aus den Augen verlorene wichtige Feld bearbeiten helfen. Nur durch eingehendes Zusammenwirken chemischer und physikalischer Untersuchungsmethoden wird es gelingen, in die so wichtigen wie interessanten elektrochemischen Vorgänge endlich einen klaren Einblick zu gewinnen.

In den der Massenwirkung gewidmeten Abschnitt habe ich ebenfalls viele experimentelle Daten aufgenommen, weil eine Zusammenstellung derselben bis jetzt nicht vorhanden ist, und dieses von der Mehrzahl der Chemiker augenblicklich viel zu wenig beachtete Gebiet meiner Ansicht nach dasjenige ist, auf welchem die nächste Entwickelung der Wissenschaft stattfinden muss und wird. Als ich vor fast zwanzig Jahren die Nothwendigkeit betonte, an Berthollet's Bestrebungen neu anzuknüpfen, hat diese Aufforderung zunächst wenig Anklang gefunden, weil erst noch andere Aufgaben zu lösen waren. Allmählich aber hat sich doch aus den Untersuchungen über Massenwirkungen der Anfang einer neuen Affinitätslehre entwickelt, der ohne Zweifel die Zukunft gehört. Die Wissenschaft befindet sich augenblicklich in einem Uebergangszustande, welcher dem vor gerade hundert Jahren durchgemachten viel ähnlicher ist, als vielleicht mancher Chemiker sich vorstellt. Die letzte Entwickelung, welche die organische Chemie besonders seit dem grossartigen Aufschwunge der Farbwaarenindustrie genommen, gleicht darin der letzten Periode des phlogistischen Zeitalters, dass fort und fort neue Verbindungen von ausserordentlicher Wichtigkeit dargestellt, die quantitativen Verhältnisse der dazu dienenden Stoffe aber nur so weit berücksichtigt wurden, als von ihnen die grössere oder geringere Ausbeute an der gesuchten Substanz abhängig erschien. Wie Lavoisier in die Arbeiten der Phlogistiker Maass und Zahl in physikalischer Strenge einführte, so wird jetzt die im Entstehen begriffene Lehre von der Massenwirkung die nächste Richtung der Chemie bestimmen. Es müssen alle die zahlreichen im Laufe der letzten Jahrzehnde aufgefundenen Reactionen der organischen Chemie quantitativ untersucht, ihre Abhängigkeit von der Masse und der Temperatur genau festgestellt, Nebenreactionen vermieden oder ebenfalls qualitativ wie quantitativ ermittelt werden; es muss, kurz gesagt, der bisherigen vorzugsweise qualitativen eine quantitative Richtung auch der organischen wie der anorganischen Chemie folgen, ein Zeitalter, in welchem nicht nur die Verbindungen, sondern auch die Umsetzungen derselben, die Reactionen quantitativ analysirt werden. Um auf diese bevorstehende Frontveränderung der Wissenschaft die Aufmerksamkeit

der Fachgenossen zu lenken, habe ich das wichtigste auf diesem Wege bereits gewonnene Material zusammengestellt und etwas ausführlich behandelt. Sobald dasselbe in die Lehrbücher übergegangen sein wird, darf ich mir in einer künftigen Auflage verstatten, zur Raumersparniss die Einzelheiten wegzulassen, nur die allgemeine Theorie darzustellen und die Grenzen ihrer Geltung zu bestimmen.

Der Natur der Sache nach konnte und kann dieser erste Versuch einer Skizze der chemischen Dynamik nur sehr unvollkommen ausfallen. Für mehr als einen Entwurf möchte ich ihn, trotz der aufgewandten Mühe, nicht ausgeben; möge ihn der geneigte Leser nur als solchen ansehen und beurtheilen.

Tübingen, im April 1883.

Der Verfasser.

Vorwort zur fünften Auflage.

Da ich mit dem letzten Correcturbogen der vierten Auflage zugleich die Anzeige erhielt, dass die ersten Bücher derselben demnächst vergriffen sein würden, musste ich mich sogleich zur Bearbeitung einer fünften Auflage rüsten. So erfreulich mir die durch diesen raschen Vertrieb bekundete Anerkennung des Buches auch war und ist, so hätte ich doch gern eine etwas längere Zeit zwischen der Bearbeitung beider Auflagen zu meiner Verfügung gehabt, um die nothwendigen oder doch wünschenswerthen Aenderungen gründlicher vorbereiten zu können. Namentlich war es mir leid, die Arbeit beginnen zu müssen, ehe mir auch nur ein einziges Urtheil eines Fachgenossen über das dritte Buch bekannt werden konnte.

Obschon ich bei dieser Lage der Dinge mich entschliessen musste, die Aenderungen möglichst zu beschränken, haben dieselben mich doch so lange aufgehalten, dass eines der beiden ersten Bücher wiederum einige Zeit im Buchhandel gefehlt hat.

Das erste, von den Atomen handelnde Buch hat, ausser durch manche Nachträge und Berichtigungen, besonders dadurch viel Zeit gefordert, dass ich alle Zahlen, auch wo die Abweichungen nur klein waren, auf die von Dr. Seubert und mir neu berechneten Atomgewichte*) glaubte umrechnen zu sollen. Das zweite Buch habe ich etwas gekürzt und hätte das gern noch mehr gethan, wenn ich mehr Zeit gehabt hätte. Dasselbe zu einem kleinen Repertorium der Abhängigkeit der Eigenschaften von der Atomverkettung umzugestalten, verbot sich schon aus demselben Grunde. Auch schien mir die Ausführung dieses ursprünglich gehegten Planes darum unzweckmässig, weil er die Gleichartigkeit der drei Bücher zu sehr gestört haben würde. Im dritten Buche hat der vom chemischen Umsatze handelnde Abschnitt einige, der von der Wärme handelnde ziemlich durchgreifende Aenderungen erfahren, da ich es nöthig fand, meinen Widerspruch gegen das Dogma, dass die den chemischen Umsatz begleitende Wärmewirkung das Maass der Affinität sei, noch schärfer hervortreten zu lassen und mit aller Entschiedenheit zu betonen, dass nur mit kinetischen Theorien, nicht aber mit der veralteten Annahme ruhender mit Anziehung begabter Atome zu einer besseren Erkenntniss der Affinität zu gelangen ist. In dem für die Affinitätslehre meiner Ansicht nach besonders wichtigen Abschnitte über Massenwirkung habe ich die Formeln etwas vereinfacht und die Darstellung der Gesetze zu verbessern mich bemüht. Um das experimentelle Material nicht noch mehr zu häufen, glaubte ich der Versuchung, auch die neuesten Arbeiten auf diesem Gebiete aufzunehmen, widerstehen und mich auf gelegentliche Literaturhinweise beschränken zu sollen.

Das dritte Buch hat das Gebiet der Literatur, aus welchem ich zu schöpfen hatte und habe, so bedeutend erweitert, dass es mir bei der spärlichen Musse, die einem Laboratoriumsvorstande deutscher Hochschulen zu Gebote steht, schwerlich möglich sein wird, jede Abhandlung, welche berücksichtigt werden sollte, aufzufinden, zu lesen und auszuziehen. Ich richte daher an meine Leser, an die Physiker wie an die Chemiker, die freundliche Bitte, mich auf Abhandlungen und Beobachtungen, welche die dargestellten Theorien zu ergänzen, einzuschränken, zu stützen oder zu berichtigen geeignet erscheinen, aufmerksam machen zu wollen. Ich werde

*) Die Atomgewichte der Elemente, aus den Originalzahlen neu berechnet. Breitkopf u. Härtel, Leipzig 1883.

jede solche Mittheilung sorgfältig prüfen und auch für diejenigen dankbar sein, welche ich nach reiflicher Ueberlegung für eine künftige Auflage vielleicht nicht sollte verwerthbar finden. Was ich aufnehmen kann, richtet sich nicht allein nach dem Werthe der betreffenden Arbeiten, sondern ausserdem nach mancherlei für die Gestaltung des Buches massgebenden Rücksichten.

Tübingen, im Februar 1884.

Der Verfasser.

Inhalts-Uebersicht.

	Seite
Vorrede	VII
Inhaltsübersicht	XIX
Nachträge und Berichtigungen	XXXI

Einleitung zur ersten Auflage.

Berthollet's Ansichten und seine Ziele	1
Sein Einfluss	3
Entwickelung der atomistischen Chemie	5
Nothwendigkeit des Empirismus	6
Einfluss der Theorien	7
Gleichzeitiger Zustand der Physik	8
Ihr jetziges Verhältniss zur Chemie	10
Gegenwärtiger Zustand der Chemie	10
Zweck dieser Schrift	12

Erstes Buch. Die Atome.

I. Die atomistische Hypothese.

§ 1.	Nothwendigkeit der Atomistik	15
§ 2.	Stöchiometrische Quantitäten; Atome, Molekeln	16
§ 3.	Numerische Bestimmungen	18
§ 4.	Accessorische Hülfsmittel	20

II. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Dichte der Gase.

§ 5.	Gay-Lussac's Entdeckung	21
§ 6.	Avogadro's Hypothese	22
§ 7.	Scheinbare Schwierigkeit derselben	23
§ 8.	Beispiele	24
§ 9.	Ampères Ansichten	24
§ 10.	Geltung und Einfluss der Hypothese Avogadro's	25
§ 11.	Vermeintliche Bestimmbarkeit der Molekular-Gewichte aus den stöchiometrischen Quantitäten	26
§ 12.	Bestätigung der Hypothese Avogadro's durch chemische Beobachtungen	28
§ 13.	Physikalische Begründung der Hypothese Avogadro's	29
§ 14.	Grundzüge der kinetischen Gastheorie	31

Seite

§ 15. Beziehungen derselben zu Avogadro's Hypothese 34
§ 16. Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dichte der Gase . . 38
§ 17. Stöchiometrische Correction der Werthe 39
§ 18. Molekulargewichte der Elemente 42
§ 19. Molekulargewichte der Verbindungen 44
§ 20. Mittelbare Bestimmungen derselben 46
§ 21. Bestimmung der Atomgewichte der Elemente aus den Molekulargewichten ihrer Verbindungen 47
§ 22. Unsicherheit dieser Bestimmung 49
§ 23. Numerische Werthe der Molekulargewichte von Verbindungen . . 51
§ 24. Schlussfolgerung aus denselben auf die Atomgewichte der Elemente 58
§ 25. Verhältniss der Atomgewichte der Elemente zu ihren Molekulargewichten 59
§ 26. Erklärung des Status nascendi 63
§ 27. Schluss auf die absolute Zahl der Atome in den Molekeln aus der specifischen Wärme des Quecksilberdampfes 64
§ 28. Abweichungen der Beobachtungen von der Hypothese Avogadro's; Beispiel: Dampfdichte der Essigsäure 67
§ 29. Theoretische Erklärung der Abweichungen 67
§ 30. Anscheinende Anomalie des Salmiak's und analoger Verbindungen. 70
§ 31. Zerfall dieser Verbindungen 72
§ 32. Zerfall des Fünffachchlorphosphor's 75
§ 33. Zerfall einiger Amylenverbindungen 77
§ 34. Unzulänglichkeit der Hypothese Avogadro's für die Bestimmung der Atomgewichte 78

III. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Wärmecapacität im starren Zustande.

§ 35. Hypothese von Dulong und Petit. 80
§ 36. F. Neumann's Entdeckung 81
§ 37. Werth der Hypothese von Dulong und Petit; Regnault's Untersuchungen 82
§ 38. Untersuchungen von Weber, Nilson und Pettersson 84
§ 39. Thermische Atomgewichte, Zahlenwerthe derselben 89
§ 40. Einfluss der Disgregation auf die specifische Wärme; Grenzen der Geltung des Gesetzes von Dulong und Petit 94
§ 41. Frage, ob dasselbe streng oder nur angenähert gilt 96
§ 42. Folgerungen aus der Wärmecapacität der Verbindungen 99
§ 43. Neue durch dieselben gefundene Ausnahmen. 102
§ 44. Einfluss des Atomgewichtes auf die Geltung der Regel von Dulong und Petit 105
§ 45. Uebersicht der nach Avogadro oder nach Dulong und Petit bestimmten Atomgewichte 106
§ 46. Beziehungen zwischen der Atomwärme im starren und der im Gaszustande. 109
§ 47. Theoretische Betrachtungen über den inneren Zusammenhang beider Hypothesen. 110

Seite
§ 48. Erklärung der Ausnahmen durch eine Modification der Hypothese von H. Kopp 111
§ 49. Analogie mit den Erscheinungen der Dissociation 113

IV. Die Bestimmung der Atomgewichte aus dem Isomorphismus.

§ 50. Mitscherlich's Entdeckung 115
§ 51. Schluss aus derselben auf die Atomgewichte 117
§ 52. Unsicherheit dieses Schlusses; polymerer Isomorphismus 118
§ 53. Schwierigkeit der Verallgemeinerung der aus dem Isomorphismus gezogenen Folgerungen 120
§ 54. Irrthümliche Schlüsse aus dem Isomorphismus 122
§ 55. Bestätigung der aus den Hypothesen von Avogadro und von Dulong und Petit gezogenen Folgerungen durch den Isomorphismus 124
§ 56. Berichtigung früher angenommener Atomgewichte durch den Isomorphismus 126

V. Das Wesen der chemischen Atome.

§ 57. Dimensionen der Atome 129
§ 58. Verhältniss der Grösse der Atome zu der der Molekeln 131
§ 59. Theilbarkeit der sogenannten Atome; Prout's Hypothese . . . 133
§ 60. Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte; Döbereiner's Triaden; Analogie zwischen Atomen und Radicalen 135
§ 61. Feste Gestaltung dieser Regelmässigkeiten durch Anwendung der Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit; Ordnung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte; Periodicität ihrer Eigenschaften 138
§ 62. Periodicität des Atomvolumens als Function des Atomgewichtes der Elemente 141
§ 63. Graphische Darstellung derselben 144
§ 64. Die Dehnbarkeit der Elemente als periodische Function des Atomgewichtes betrachtet 147
§ 65. Härte der Elemente 147
§ 66. Die Schmelzbarkeit als Function des Atomgewichtes 148
§ 67. Schmelzbarkeit von Verbindungen 151
§ 68. Die Flüchtigkeit. Allgemeiner Ausdruck für die Abhängigkeit der betrachteten Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes . . 152
§ 69. Krystallform 154
§ 70. Ausdehnung durch die Wärme 155
§ 71. Mögliche Vorausberechnung des Schmelzpunktes 160
§ 72. Brechung des Lichtes; Refractionsaequivalente 161
§ 73. Einfluss der Grösse des Atomgewichtes auf die Geltung der Regel von Dulong und Petit 166
§ 74. Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität vom Atomgewichte der Elemente 168

Seite
§ 75. Abhängigkeit des elektro-chemischen Verhaltens vom Atomgewichte 170
§ 76. Beziehungen des elektro-chemischen Verhaltens zum Atomvolumen 172
§ 77. Wahrscheinliche Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens von demselben 174
§ 78. Aufgabe der physikalischen Forschung, die Erscheinungen als Function der stofflichen Natur zu erforschen und darzustellen . . 175
§ 79. Die Atomgewichte als Grundlage der Systematik 177
§ 80. Bestimmung des Atomgewichtes aus dem Mischungsgewichte . . 180
§ 81. Ermittelung von Fehlern in der Bestimmung der Atomgewichte mit Hülfe der gesetzmässigen Beziehungen zwischen denselben. . 183
§ 82. Ermittelung des wahrscheinlichsten Werthes des Atomgewichtes mit Hülfe der Periodicität der Eigenschaften 184
§ 83. Fingerzeige für das Dasein noch unentdeckter Elemente 186
§ 84. Mendelejeff's „typische" Elemente 189
§ 85. Mendelejeff's Reihen 190
§ 86. Gefahr einer voreiligen Verallgemeinerung der entdeckten Regelmässigkeiten 192

Zweites Buch. Statik der Atome.

VI. Combinationsformen der Atome; Typen.

§ 87. Schlüsse aus der Hypothese Avogadro's und der von Dulong und Petit auf die Constitution der Verbindungen 195
§ 88. Bedeutung der chemischen Formeln 196
§ 89. Vermeintlicher Gegensatz chemischer und physikalischer Molekeln 198
§ 90. Einfachste Combinationsformen der Atome; Typen 200
§ 91. Abhängigkeit der Typen von der Natur der Atome; Elemente, die allen Typen gemeinsam sind 204
§ 92. Elemente, die den Typus charakterisiren 205
§ 93. Terminologie 206
§ 94. Zeichen und Schemata 208
§ 95. Erhaltung und Zerfall der Typen bei chemischen Umsetzungen . 209
§ 96. Vertretung einwerthiger Atome durch mehrwerthige 210
§ 97. Unvollständige Sättigung; Radicale 212
§ 98. Vereinfachung der Typen mittelst der Radicaltheorie; mögliche Willkür; Dehnbarkeit der Schablonen 214
§ 99. Gerhardt's mehrfache Typen; Paarlinge; Kekulé's gemischte Typen 216

VII. Das Gesetz der Atomverkettung.

§ 100. Bleibende Ergebnisse der typischen Betrachtungen; Verkettung der Atome 221
§ 101. Rolle der zweiwerthigen Atome 222
§ 102. Rolle der drei- und vierwerthigen 224
§ 103. Allgemeiner Ausdruck für die Anzahl der Atome 224
§ 104. Beispiele 225

		Seite
§ 105.	Constanz der geraden oder ungeraden Anzahl der Atome . . .	227
§ 106.	Ausdruck für die Sättigungscapacität der Radicale	227
§ 107.	Complicirte Verkettung	228
§ 108.	Theoretische Betrachtungen über das Gesetz der Verkettung . .	229
§ 109.	Terminologie	230
§ 110.	Die nächste Aufgabe der Theorie der Atomverkettung; die Statik der Atome	232
§ 111.	Nothwendige Voraussetzungen; mathematischer und experimenteller Theil der Lösung	233
§ 112.	Ermittelung der möglichen Combinationsformen für Verbindungen einwerthiger und zweiwerthiger Elemente	236
§ 113.	Ermittelung derselben für Verbindungen dreiwerthiger Elemente .	238
§ 114.	Dieselbe für Verbindungen vierwerthiger Elemente	241
§ 115.	Dieselbe für gesättigte Verbindungen eines oder zweier Kohlenstoffatome mit einwerthigen Elementen	242
§ 116.	Dieselbe für gesättigte Verbindungen aus drei Kohlenstoffatomen und einwerthigen Elementen	245
§ 117.	Combinationen mit mehr als drei Kohlenstoffatomen; Kolbe's Hypothese	247
§ 118.	Combinationen mit ungesättigten Affinitäten oder mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome	250
§ 119.	Combinationen des Kohlenstoffes mit Atomen zweiwerthiger Elemente	251
§ 120.	Combinationen desselben mit drei- und vierwerthigen Elementen .	253
§ 121.	Verbindungen fünf- und sechswerthiger Elemente	253
§ 122.	Unzulässigkeit dualistischer und anderer früher angenommener Combinationsformen der Atome	254
§ 123.	Hülfsmittel zur Ermittelung der einer gegebenen Verbindung zukommenden Atomverkettung	257
§ 124.	Zerlegung und Zusammensetzung der Atomkette; Beispiele, Alkohol und Methylaether	259
§ 125.	Atomverkettung der Essigsäure und ihrer Isomeren	261
§ 126.	Atomverkettung der aromatischen Verbindungen	264
§ 127.	Atomverkettung des Benzoles; Kekulé; Kolbe	266
§ 128.	Schluss aus derselben auf die aromatischen Verbindungen . . .	271
§ 129.	Verschiebung der Atome in der Kette	272
§ 130.	Unaufgelöste Radicale	274
§ 131.	Bestimmung der Atomverkettung aus dem chemischen Verhalten .	275
§ 132.	Beispiele; Hydroxylverbindungen, Alkohole, Säuren	276
§ 133.	Bestimmung der Atomverkettung aus dem Grade der Flüchtigkeit; Schwierigkeiten dieser Bestimmung	278
§ 134.	Allgemeine Regeln für den Einfluss der Atomverkettung auf die Flüchtigkeit	280
§ 135.	Benutzung dieser Regeln zur Ermittelung der Atomverkettung .	283
§ 136.	Andeutung theoretischer Betrachtungen	287
§ 137.	Beziehungen zwischen Atomverkettung und Schmelzbarkeit . . .	288
§ 138.	Bestimmung der Atomverkettung aus dem specifischen Volumen; Einfluss mehrfacher Bindung	290

Seite

§ 139. Einfluss der Stellung 294

§ 140. Mittelbarer Schluss aus dem Molekular-Volumen bei gleicher Temperatur 296

§ 141. Beispiele unvollständig bekannter Beziehungen zwischen Atomverkettung und Raumerfüllung; Metalle und Oxyde 296

§ 142. Beziehung zwischen Verkettung und Farbe; Erkennung mehrfacher Bindung aus der Lichtbrechung 298

§ 143. Beziehungen zur specifischen, latenten und zur Verbrennungswärme; mögliche Benutzung anderer physikalischer Eigenschaften zur Ermittelung der Atomverkettung 305

VIII. Molekulargewicht und Atomverkettung von Stoffen, auf welche Avogadro's Hypothese nicht anwendbar ist.

§ 144. Unzulässigkeit einer unmittelbaren Uebertragung der für Gase geltenden Gesetze auf nicht gasförmige Stoffe 307

§ 145. Wesentliche Unterschiede zwischen den Aggregatzuständen . . . 308

§ 146. Zweifel, ob für den starren und den tropfbaren Zustand die Annahme von Molekeln nothwendig ist 310

§ 147. Unwahrscheinlichkeit der Annahme, dass das Molekulargewicht einer Substanz in allen Aggregatzuständen dasselbe sei 312

§ 148. Ableitung des hypothetischen Molekulargewichtes einer nicht gasförmigen Substanz aus dem einer ihre nahe verwandten gasförmigen 313

§ 149. Ableitung des Molekulargewichtes einer Substanz aus dem chemischen Werthe ihrer Bestandtheile 315

§ 150. Fälle, in welchen sich ein Maximalwerth für das Molekulargewicht bestimmen lässt 316

§ 151. Fälle, in welchen ein Minimalwerth des Molekulargewichtes bestimmt werden kann 318

§ 152. Möglichkeit eines Schlusses aus der Flüchtigkeit auf das Molekulargewicht 319

§ 153. Möglichkeit eines solchen Schlusses aus der Diffusionsgeschwindigkeit 321

§ 154. Folgerungen aus Rüdorff's, de Coppet's und Raoult's Beobachtungen über das Gefrieren von Lösungen 323

§ 155. Folgerungen aus den Wärmewirkungen bei der Auflösung . . . 327

§ 156. Schluss auf das Molekulargewicht aus dem Isomorphismus . . . 329

§ 157. Atomverkettung starrer und tropfbarer Verbindungen 330

IX. Der chemische Werth, die Valenz oder das Sättigungsvermögen der Atome.

§ 158. Definition der Begriffe Werth, Valenz und Aequivalenz; Maasseinheit dieser Grössen 333

§ 159. Frage, ob der chemische Werth eines Elementes eine constante Grösse sei 336

§ 160. Nothwendige Voraussetzungen für die Bestimmung des Werthes und des Aequivalentgewichtes 338

Seite
§ 161. Der Werth darf nur aus der Maximalzahl der gebundenen Atome abgeleitet werden 340
§ 162. Ungesättigte Affinitäten; Beispiele: Kohlenoxyd, Stickoxyd, Untersalpetersäure 341
§ 163. Andere Beispiele: Quecksilber, Kadmium; mögliche Irrthümer durch ungesättigte Affinitäten 343
§ 164. Abhängigkeit der Sättigung von der Intensität der Affinitäten . 345
§ 165. Irrthümer durch Selbstsättigung 346
§ 166. Streit über den chemischen Werth der Elemente der Stickstoff-Phosphor-Gruppe; Couper's und Kekulé's Ansicht; Unterscheidung molekularer und atomistischer Verbindungen 347
§ 167. Mögliche Verschiedenheit der einzelnen Affinitäten eines Atomes . 350
§ 168. Beobachtungen, aus welchen dieselbe gefolgert werden kann; Krüger, Lossen 352
§ 169. Besprechung und Deutung dieser Beobachtungen 355
§ 170. Mögliche Verschiedenheit des Werthes gegen verschiedene Elemente 358
§ 171. Verschiedenheit des Werthes gegen positive und gegen negative Elemente 360
§ 172. Abhängigkeit des chemischen Werthes der Elemente und der stöchiometrischen Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit einwerthigen Elementen von der Grösse ihres Atomgewichtes . . . 360
§ 173. Die Zusammensetzung der Oxyde als Function des Atomgewichtes 362
§ 174. Die Zusammensetzung der Hydrate 363
§ 175. Die Periodicität des chemischen Werthes 365
§ 176. Erste Familie der Elemente 366
§ 177. Zweite, dritte und vierte Familie 368
§ 178. Fünfte Familie 369
§ 179. Sechste Familie 373
§ 180. Siebente Familie 376
§ 181. Achte Familie 378
§ 182. Beziehungen des Werthes zum elektrochemischen Verhalten und zur Stärke der Affinität 379
§ 183. Unerlässlichkeit der Annahme von Molekularadditionen; Schwierigkeit der Unterscheidung derselben 381
§ 184. Kekulé's Erklärung der Molekularadditionen 383
§ 185. Berührungspunkte dieser Erklärung mit anderen Gebieten der Molekularphysik; Erklärung der Molekularwirkungen durch Affinität 384

Drittes Buch. Dynamik der Atome.

X. Der chemische Umsatz und seine Ursachen.

§ 186. Dynamik der Molekeln und der Atome 387
§ 187. Gegenstand beider Disciplinen und der physikalischen Chemie . . 388
§ 188. Schwierigkeit einer scharfen Trennung 389
§ 189. Formen des chemischen Umsatzes 390

Seite
§ 190. Aenderung der Atomverkettung beim Umsatze 393
§ 191. Innere Ursachen des Umsatzes; Affinität. 394
§ 192. Aeltere Versuche zur Messung der Affinität 396
§ 193. Anwendung der mechanischen Wärmetheorie 397
§ 194. Aeussere Ursachen des Umsatzes 400

XI. Chemischer Umsatz durch mechanische Erschütterung.

§ 195. Labiler Gleichgewichtszustand 401
§ 196. Labiles und stabiles Gleichgewicht der Molekeln. 401
§ 197. Labiles Gleichgewicht der Atome 403
§ 198. Form des Zerfalles; Explosion, Contactwirkung 405
§ 199. Einfluss der Constitution der Verbindung 407
§ 200. Theoretische Folgerungen aus der Explosivität 408

XII. Die Wärme als Ursache und Folge des chemischen Umsatzes.

§ 201. Die Wärmebewegung der Atome und ihr Einfluss 410
§ 202. Dissociation; qualitative Untersuchung derselben. 411
§ 203. Quantitative Messung derselben 412
§ 204. Verlauf der Dissociation 414
§ 205. Bestimmung der Zersetzungstemperatur 416
§ 206. Zweifelhafte Fälle; Essigsäure 418
§ 207. Unterscheidung des Zerfalles in Atome von dem zu Molekeln . . 419
§ 208. Folgerungen aus dem Verhalten der Elemente; Dissociation der Salzbilder 421
§ 209. Uneigentliche Dissociation 423
§ 210. Neubildung von Verbindungen oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur 424
§ 211. Antheil der Wärme an den Wirkungen der Affinität 425
§ 212. Einwirkungstemperatur 426
§ 213. Schwierigkeit der Schlussfolgerung aus den die Umsetzung begleitenden Wärmevorgängen 427
§ 214. Schwierigkeit der Messung der die Verbindung der Atome begleitenden Wärmetönungen 429
§ 215. Vereinfachende Annahmen; J. Thomsen's Untersuchung der Kohlenwasserstoffe; Wiedemann's Spectralbeobachtungen . . . 431
§ 216. Negative Wärmetönungen 434
§ 217. Relative Affinitätsmessungen 436
§ 218. Mittelbare Bestimmung der Wärmetönungen aus der Energie des Anfangs- und Endzustandes 437
§ 219. Der unmittelbaren Messung ganz unzugängliche Wärmetönungen 438
§ 220. Störender Einfluss der Disgregationsänderungen 439
§ 221. Elimination des Disgregationswirkungen; Berechnung derselben für die Verbrennung des Wasserstoffgases 440
§ 222. Schwierigkeit der Unterscheidung zwischen Affinitäts- und Disgregationswärme; Beziehung der Wärmewirkungen zu den Volumenänderungen nach Müller-Erzbach 445
§ 223. Aus Thomsen's Versuchen hergeleitete Folgerung, dass die Neutralisationswärme kein Maass der Affinität ist 447

Seite

§ 224. Die Unabhängigkeit der Bildungswärme der Salze von der Stärke der Affinität 448
§ 225. Dieselbe Unabhängigkeit aus Ostwald's Versuchen gefolgert . . 452
§ 226. Behauptete Lehrsätze über den Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Affinität 456
§ 227. Anwendung dieser Lehrsätze auf ruhende und auf bewegte Atome 459
§ 228. Betrachtung endlicher Massen 461
§ 229. Schädlicher Einfluss unbewiesener Hypothesen auf die Lehren der Thermochemie 463
§ 230. Unzulässigkeit einer grundsätzlichen Unterscheidung der Umsetzungen mit negativer Wärmetönung von denen mit positiver . 465
§ 231. Gegen diese Unterscheidung sprechende Beobachtungen 468
§ 232. Relative Häufigkeit positiver und negativer Wärmetönungen . . 469
§ 233. Vorkommen der negativen 470
§ 234. Vorgänge mit negativer W. T. durch gleichzeitige mit positiver zu Stande gebracht 472
§ 235. Umsetzungen mit negativer W. T. durch nachfolgende mit positiver unterstützt; A. Naumann's Beobachtung der Jodwasserstoffbildung 473
§ 236. Unterscheidung umkehrbarer und nicht umkehrbarer Vorgänge; Nothwendigkeit einer kinetischen Affinitätstheorie 476

XIII. Chemische Massenwirkung.

§ 237. Analogie zwischen der Wirkung der Masse und der Wärme . . 479
§ 238. Wirkung des Druckes auf die Dissociation 480
§ 239. Berthollet's Lehre von der Massenwirkung 482
§ 240. Untersuchungen anderer Forscher 483
§ 241. Guldberg und Waage's Theorie. 484
§ 242. Constanz der Verwandtschaftscoefficienten und ihr Verhältniss zu den Umsetzungsquotienten 486
§ 243. Beobachtungen von Berthelot und Péan de St. Gilles über die Esterbildung 489
§ 244. Menschutkin's Beobachtungen 492
§ 245. Thomsen's Neutralisationsversuche 495
§ 246. Bestimmung des Verwandtschaftscoefficienten 498
§ 247. Bestätigung der Theorie durch die Beobachtungen 500
§ 248. Berechnung der Neutralisation für verschiedene Mischungen. . . 501
§ 249. Begriff der Avidität 503
§ 250. Verhältniss der Avidität des Aequivalentes zu der des Molekulargewichtes 505
§ 251. Beispiele der Berechnung beider 506
§ 252. Vergleichung der Zahlenwerthe der Avidität mit denen der Neutralisationswärme 508
§ 253. Ostwald's Bestimmung der Avidität aus den Volumänderungen. 511
§ 254. Avidität verschiedener Mineralsäuren 514
§ 255. Avidität organischer Säuren 516
§ 256. Abhängigkeit der Avidität von der Zusammensetzung 518

Seite

§ 257. Ostwald's Bestimmung der Avidität aus dem Lichtbrechungsvermögen 519
§ 258. Beziehung der Avidität zu den die Neutralisation begleitenden Raumänderungen und Wärmetönungen 520
§ 259. Massenwirkung der Gase 521
§ 260. Berthollet's Lehre vom Einflusse des Aggregatzustandes . . . 523
§ 261. Guldberg und Waage's Theorie für zwei unlösliche Stoffe . . 524
§ 262. Bestimmung der Affinitätscoefficienten für diesen Fall 526
§ 263. Unzulänglichkeit der Theorie für den Fall, dass nur ein Stoff unlöslich ist 528
§ 264. Berichtigung der Theorie 530
§ 265. Ostwald's Versuche zur Prüfung derselben 531
§ 266. Einfluss des Gaszustandes auf die Massenwirkung 533
§ 267. Wichtigkeit weiterer Erforschung der Massenwirkung in umkehrbaren und nicht umkehrbaren Vorgängen 534

XIV. Chemischer Umsatz durch Licht.

§ 268. Analogie der Lichtwirkung mit der Dissociation 537
§ 269. Einfluss der Farbe 538
§ 270. Induction 539
§ 271. Proportionalität zwischen Intensität und Wirkung des Lichtes . . 541

XV. Chemischer Umsatz als Ursache und Folge der Elektricität; Elektrolyse.

§ 272. Erkenntniss der Beziehungen zwischen Elektricität und Affinität . 543
§ 273. Contactelektricität und die Theorie von Berzelius 544
§ 274. Spannungsreihen 546
§ 275. Spannungsreihen der Familien der Elemente 548
§ 276. Frage nach dem Wesen der Contactelektricität 550
§ 277. Störung des elektrischen Gleichgewichtes durch Wärme; Thermoströme 551
§ 278. Störung des elektrischen Gleichgewichtes durch chemischen Umsatz; Elektrolyse 554
§ 279. Gleichgewichtszustand der Polarisation 556
§ 280. Der Galvani'sche Strom 557
§ 281. Stromintensität; Ohm's Gesetz 558
§ 282. Elektromotorische Kraft galvanischer Elemente 559
§ 283. Beziehung derselben zur Summe der Wärmetönungen 561
§ 284. Elektrolyse 565
§ 285. Leiter und Nichtleiter; Elektrolyte; Einfluss der physikalischen Bedingungen auf deren Verhalten 566
§ 286. Abhängigkeit der Elektrolysirbarkeit von der chemischen Zusammensetzung 567
§ 287. Verbindungen der negativen Elemente unter sich und mit Wasserstoff 570
§ 288. Verbindungen der Salzbilder mit den Metallen der Familien I—III 571
§ 289. Verbindungen der Salzbilder mit dem Bor und den Elementen der Familien IV, V, VI B, VII B, VII 573

Seite
§ 290. Verbindungen derselben mit den Familien VI A, VII A und VIII . . . 574
§ 291. Einfluss der Temperatur und des Schmelzpunktes 575
§ 292. Oxyde 577
§ 293. Sulfide und Selenide 578
§ 294. Unterschiede der metallischen und elektrolytischen Leitung . . . 580
§ 295. Wanderung der Jonten 582
§ 296. Bewegungen des Lösungsmittels 584
§ 297. Geschwindigkeit der Jonten nach Kohlrausch 586
§ 298. Unsicherheit der Bestimmung der Geschwindigkeit von Sauerstoff und Wasserstoff 589
§ 299. Mitführung indifferenter Paarlinge durch das Anion 590
§ 300. Mitführung derselben durch das Kation; mögliche Folgerungen aus derselben 593
§ 301. Veraltete Vorstellungen vom elektrolytischen Vorgange 594
§ 302. Kinetische Theorie von Clausius 595
§ 303. Vorgänge im Innern des Elektrolyten 596
§ 304. Zusammenhang der Leitungsfähigkeit mit der Diffusionsgeschwindigkeit; Long's Versuche 598
§ 305. Elektrolyse von Gemischen 599
§ 306. Secundäre Wirkungen 600

XVI. Die Stabilität der chemischen Verbindungen.

§ 307. Gegenstand einer vergleichenden Affinitätslehre 603
§ 308. Abhängigkeit der Stabilität der Verbindungen von der Natur der Atome; Beständigkeit der Molekeln der Elemente 604
§ 309. Einfluss des elektrochemischen Verhaltens 606
§ 310. Periodicität der Beständigkeit mit dem Atomgewichte 607
§ 311. Einfluss des Atomgewichtes in den einzelnen Gruppen 608
§ 312. Einfluss der Zahl der Atome 609
§ 313. Abhängigkeit der Beständigkeit von der Verkettung 610
§ 314. Wirkung der Substitution 611
§ 315. Aufgabe einer künftigen vergleichenden Affinitätslehre 613
Schlusswort 614

Nachträge und Berichtigungen.

Seite
22 Z. 8 v. u. statt de corps lies des corps.
43 Z. 8 v. o. statt 252,3 liess 252,6.
143 ist in der Tafel unter *Tl* für *V* statt 18,1 zu setzen 17,2.
163 und 166 ist in den Tafeln für *Rfα (C)* statt 5,06 zu setzen 5,00.
184 ist zum letzten Absatze des § 81 zu bemerken, dass neuerdings Brauner (Ber. d. d. chem. Ges. 1883, **16**, 3055) für das Atomgewicht des Tellur's Werthe gefunden hat, welche zwischen $Te = 124{,}6$ und $Te = 125{,}1$ schwankten.
249 Z. 14 v. u. ist in der mittleren Formel statt: HC_3 zu lesen CH_3.
326 Z. 20 v. o. statt $CuCl, 12\,H_2O$ lies $CuCl_2, 12\,H_2O$.
447 Z. 17 v. o. statt — 16584c lies — 9584c.
576 Z. 3 v. u. statt 567 lies 569.



Einleitung zur ersten Auflage.

(1864.)

Es sind sechszig Jahre verflossen, seit Claude Louis Berthollet sein classisches Werk „Versuch einer chemischen Statik"*) der wissenschaftlichen Welt übergab. Er versuchte in demselben die Mannichfaltigkeit der chemischen Erscheinungen auf bestimmte unveränderliche Grundeigenschaften der Materie in derselben Art zurückzuführen, wie die Astronomie die Himmelserscheinungen auf ein einheitliches Princip, auf das der allgemeinen Gravitation, zurückgeführt hat.

Berthollet ging dabei von der Ansicht aus, dass die wechselseitige Anziehung der Materie, welche unter dem Namen der Verwandtschaft oder Affinität seit den Jugendjahren der chemischen Wissenschaft als die Ursache der chemischen Erscheinungen angesehen wird, höchst wahrscheinlich eine Aeusserung derselben Grundeigenschaft der Materie sei, aus welcher auch jene allgemeine Gravitation entspringe. Nur darum erschienen, meinte er, die Wirkungen der Affinität so ausserordentlich viel verwickelter als die der Gravitation, weil bei sehr geringen Entfernungen der auf einander wirkenden Körper, ausser ihrer Masse und Entfernung, auch die Gestalt ihrer kleinsten Theile, ihrer Molekeln, deren Abstände von einander und die besonderen Zustände, in denen sie sich befinden, von Einfluss seien. Dieser Einfluss besonderer und uns meist unbekannter Umstände, fügte Berthollet hinzu, bewirke, dass wir nicht im Stande sind, die chemischen gleich den astronomischen Erscheinungen aus einem einzigen allgemeinen Principe

*) Essai de Statique chimique, Paris an XI, 1803.

im voraus abzuleiten. Es seien bis dahin nur einige wenige Wirkungen der Affinität aus der Mannichfaltigkeit der Erscheinungen so auszusondern, dass sie der scharfen Methode der Rechnung unterworfen werden könnten. Darum seien die Chemiker gezwungen, die Erscheinungen Schritt für Schritt mit der Beobachtung zu verfolgen; aber es sei zu erwarten, dass je allgemeiner die Grundsätze würden, zu denen die chemische Beobachtung leite, diese Grundsätze stets mehr und mehr Aehnlichkeit mit den Grundprincipien der Mechanik gewinnen würden. Aber nur die Beobachtung allein dürfe zu dieser Stufe der Volkommenheit führen, die man schon jetzt als das Ziel bezeichnen könne.

Wenn es die Aufgabe aller Naturwissenschaft ist, den ursächlichen Zusammenhang der Dinge so zu erforschen, dass wir für jeden möglichen Fall die eintretenden Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im voraus bestimmen können, so ist das von Berthollet gesteckte Ziel auch für die Chemie sicherlich der Gipfelpunkt, auf welchen in letzter Linie alles Streben gerichtet sein muss. Es bleibt dieses Ziel unverrückt dasselbe, auch wenn die Annahme Berthollet's, dass Affinität und Gravitation derselben Ursache entsprängen, nicht gerechtfertigt sein sollte. Wollen wir die chemischen Erscheinungen nicht als Wirkungen des blinden Zufalls betrachten, so müssen wir zugestehen, dass auch sie den allgemeinen Grundsätzen der Mechanik, den Gesetzen des Gleichgewichts und der Bewegung, unterworfen sind, und dass „die Curve, welche ein einziges Atom beschreibt, ebenso fest bestimmt ist, wie die Bahn eines Planeten; dass zwischen beiden kein anderer Unterschied besteht, als der, welchen unsere Unwissenheit hineinträgt.“*)

Das höchste und letzte Ziel aller chemischen Forschung muss daher die Entwickelung der chemischen Statik und Mechanik sein, der Lehre vom Gleichgewichte der chemischen Kräfte und der Bewegung der Materie unter ihrem Einflusse. Sind wir im Besitze der allgemeinen Principien dieser Lehre, so lassen sich die chemischen Erscheinungen für jeden einzelnen Fall aus den gegebenen Bedingungen im voraus bestimmen. Damit würde das Ziel erreicht sein, das Berthollet der Wissenschaft steckte.

Zur Erreichung desselben ist es aber nothwendig, zuerst die umgekehrte Aufgabe zu lösen, in der Mannichfaltigkeit der einzelnen Erscheinungen diejenigen Grössen zu entdecken und zu messen, welche unter allen Umständen unverändert bleiben, und die Gesetze

*) Laplace, Essai philosophique sur les probabilités; 3me éd. Paris 1816, p. 6.

zu finden, welche die Abhängigkeit der Erscheinungen von diesen Constanten und den variabelen äusseren Bedingungen ausdrücken. Daher die Forderung Berthollet's, die Erscheinungen Schritt für Schritt zu verfolgen; denn bevor nicht eine grosse und zweckmässig ausgewählte Zahl derselben empirisch und logisch analysirt worden, ist an die Aufstellung einer allgemeinen Theorie nicht zu denken. Nach der gründlichen Erforschung der Erscheinungen aber und der Bedingungen, unter denen sie eintreten, ist es in der Regel die leichtere Aufgabe, von den gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkten aus rückwärts, sei es mit oder ohne Hülfe der Mathematik, die einzelnen Erscheinungen vorauszusagen.

Werfen wir nun einen Blick auf die Entwickelung der Chemie seit der Zeit Berthollet's, so zeigt sich allerdings, dass ein sehr umfangreiches Material seither der Untersuchung unterworfen und eine ausserordentlich grosse Menge von Thatsachen erforscht wurde; wir können aber nicht verkennen, dass nur ein geringer Theil derselben so allseitig und vollständig zergliedert wurde, dass der Einfluss jeder einzelnen wesentlichen Bedingung systematisch durch die Beobachtung verfolgt, und so der ursächliche Zusammenhang der Erscheinungen klar erkannt wurde. Dem Ziele, das Berthollet vorschwebte, finden wir uns wenig näher; die chemische Statik scheint noch auf demselben Punkte zu stehen, auf den sie jener geniale Forscher geführt hat. Wie ein verlorener Posten steht sein grosses Werk da inmitten unserer colossal angeschwollenen Literatur, vielen vielleicht ganz unbekannt, von wenigen studirt und von keinem vervollkommnet und ausgebaut.

Aber der Vorwurf, den man daraus den Chemikern zu machen versucht sein könnte, wäre nur scheinbar begründet. Wenn von so vielen bedeutenden Männern, welche ihre ganze Kraft der Chemie widmeten, nur einzelne in der von Berthollet eingeschlagenen Richtung weiter vorzudringen suchten, die meisten aber dieselbe verliessen und die Wissenschaft nach einer ganz anderen Seite hin ausbauten und erweiterten, so drängt sich dem unbefangenen Kritiker sofort die Ansicht auf, es müsse wohl eine innere Nothwendigkeit die Wissenschaft in andere Bahnen gelenkt haben. Diese Ansicht wird durch die neuere Geschichte der Chemie vollkommen gerechtfertigt. Eine nur einigermaassen eingehende Betrachtung lehrt, dass die Chemie nur dadurch den kaum erworbenen Rang einer selbstständigen Wissenschaft behaupten konnte, dass sie zunächst eine der Berthollet'schen fast direkt entgegengesetzte Richtung einschlug.

Wenn die genialen Ideen Berthollet's einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Entwickelung der Chemie gehabt haben, so liegt der Grund vorzugsweise darin, dass er glaubte, der von ihm erstrebten Entwickelungsstufe der Wissenschaft näher zu sein, als er und seine Zeit es in Wirklichkeit waren. Er konnte zwar aus dem damals vorliegenden Beobachtungsmateriale eine ansehnliche Reihe allgemeiner Gesichtspunkte herleiten, durch welche aus den Eigenschaften, namentlich der Aggregatform der auf einander einwirkenden Körper und der aus ihrer Wechselwirkung entspringenden neuen Verbindungen die Art der eintretenden Erscheinungen sich im voraus bestimmen lässt; aber die verhältnissmässig doch nur geringen Anfänge einer chemischen Statik, zu welchen er dadurch gelangte, genügten ihm nicht. Er versuchte daher aus der Physik und Mechanik andere, a priori plausibele, Principien in die Chemie einzuführen, welche indessen weder durch die damals bekannten, noch durch spätere Beobachtungen gerechtfertigt wurden. Dadurch aber entfernte er sich, wie er später selbst zugestand*), von seinen eigenen Grundsätzen und schadete so dem Ansehen auch seiner berechtigten und wohlbegründeten Lehren.

Berthollet hat die Einsicht in die chemischen Erscheinungen ausserordentlich gefördert, indem er den Einfluss der Masse der wirksamen Substanzen einer genauen Forschung unterwarf. Er zeigte für sehr viele Fälle, wie je nach dem Mengenverhältnisse der Stoffe die Erscheinung eine andere werde, und wie auch die Aggregatform der Stoffe, namentlich der feste und der gasförmige Zustand, gerade durch ihren Einfluss auf die chemisch wirksame Masse den Charakter der Erscheinungen zu bestimmen vermögen. Diese Lehren Berthollet's sind der Wissenschaft nicht verloren gegangen; aber sie werden augenblicklich oft mehr als nützliche Winke für die Praxis der chemischen Analyse, denn als fundamentale wissenschaftliche Gesetze angesehen.

Berthollet glaubte den Einfluss der Masse auf Maass und Zahl zurückführen zu können, auf einem Wege, der keine Berechtigung hatte. Er gerieth in den Trugschluss, dass, weil die Wirkung der wirkenden Masse proportional sei, in jede

*) z. B. Ann. chim. 77, 295 (März 1811) in Bemerkungen zu einer Abhandlung von Pfaff: „J'avoue que je me suis écarté de mes principes, en regardant la capacité comparative de saturation comme une mesure absolue de l'affinité etc." Ferner: „Troisième suite des recherches sur les lois de l'affinité § XVII, p. 288 (Mém. de l'Inst. T. 7, part. I, p. 229, 1806)."

entstehende Verbindung um so mehr von einem ihrer Bestandtheile eingehen müsse, je mehr desselben vorhanden sei. Im engsten Zusammenhange mit dieser Ansicht steht die andere, dass die Affinität der chemisch wirksamsten Stoffe, der Säuren und Basen, durch ihre Sättigungscapacität gemessen werde. Gegen beide wandte sich die gerade zur Zeit des Erscheinens der „chemischen Statik" beginnende neue Epoche in der Entwickelung der Chemie, in welcher alle chemische Wirkung auf die Wechselwirkung constanter Gewichte, der Mischungs- oder Atomgewichte, zurückgeführt wurde.

Jene Ansichten Berthollet's führten ihn in den so berühmt gewordenen Streit mit seinem Landsmanne Proust über die Frage, ob das Mengenverhältniss, in dem sich zwei oder mehr Stoffe chemisch vereinigen, stets constant sei oder mit den Umständen continuirlich wechsele. In diesem Streite, gleich bewundernswerth durch die Hartnäckigkeit und den grossen Aufwand von Scharfsinn, wie durch die Höflichkeit und Objectivität, mit denen er Jahre lang geführt wurde, unterlag Berthollet seinem Gegner, dem die Arbeiten einer stets wachsenden Zahl ausgezeichneter Forscher zu Hülfe kamen.

Noch während dieses Streites war es dem speculativen Kopfe Dalton's gelungen, eine Hypothese zu finden, welche der von Berthollet bestrittenen constanten Zusammensetzung chemischer Verbindungen eine überraschend lichtvolle Erklärung verlieh. Es war die atomistische Hypothese, die seitdem die Grundlage des ganzen chemischen Lehrgebäudes geworden ist. Die Theorie, welche sich aus dieser Hypothese entwickelte, gab der Chemie eine ganz neue, ihr vollständig eigenthümliche Gestaltung. Die Bestimmung der Mischungs- oder Atomgewichte und der Verhältnisse, in denen dieselben zu Verbindungen zusammentreten, absorbirte für lange Zeit die Kraft der begabtesten Männer. Alle Erscheinungen, die sich nicht auf bestimmte Atomgewichtsverhältnisse zurückführen liessen, wurden, als nicht eigentlich chemisch, von den übrigen ausgesondert und häufig vernachlässigt. Die Chemiker verliessen damit die Brücke, die Berthollet zwischen den Schwesterwissenschaften, der Physik und der Chemie, geschlagen; sie verfolgten die neue eigne Bahn, die zu so unendlich reichen Erfolgen führte, dass kaum je eine Wissenschaft in einem einzigen halben Jahrhundert solche Riesenschritte der Entwickelung gethan haben dürfte, wie die Chemie unserer Zeit sich rühmen kann.

Es war natürlich, dass bei dieser raschen Entwickelung der Wissenschaft in der neu eröffneten eigenthümlichen Richtung die von Berthollet versuchte, der physikalischen näher stehende Art der Forschung, für's erste wenigstens, in den Hintergrund treten musste. Es geschah dies um so mehr, als dieselbe, zwar zufällig und keineswegs nothwendig, von Gesichtspunkten ausgegangen war, welche mit der neuen atomistischen Lehre in geradem Widerspruche standen. Was Berthollet über die Abhängigkeit der chemischen Erscheinungen von den äusseren physikalischen Verhältnissen und von den Eigenschaften der in Wechselwirkung tretenden Substanzen sowohl, als auch der aus dieser Wirkung hervorgehenden Produkte gelehrt hatte, verblieb zwar der Wissenschaft; aber die Affinität selbst und die Art ihrer Wirkung war nicht mehr der Hauptzweck der Forschung; vielmehr interessirten vor allem die Produkte ihrer Wirkung. Nur insofern die Bedingungen auf die Entstehung neuer interessanter Verbindungen von Einfluss waren, pflegten sie Berücksichtigung zu finden. Ebenso wurde und wird vielfach noch heute den Eigenschaften der neu entdeckten Stoffe nur soweit einige Aufmerksamkeit geschenkt, als zur Charakterisirung und Identificirung derselben nothwendig erschien, obwohl wieder und wieder die ersten Autoritäten der Wissenschaft mahnten, die physikalische Seite der Forschung nicht zu vernachlässigen.

Es lässt sich nicht leugnen, durch die Annahme und Ausbildung der atomistischen Theorie wurde die Chemie der ihr so nahe verwandten Physik zunächst mehr und mehr entfremdet. Die Gebiete wurden schärfer gesondert; jede Disciplin ging auf dem ihrigen den eigenen Weg; die gemeinschaftlichen Grenzdistrikte blieben vielfach unbebaut, wenn nicht, wie es öfter geschah, die Chemie allein sich ihrer bemächtigte. Fast täglich zwar wurden neue Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Erscheinungen entdeckt; aber auch die grossartigsten Entdeckungen, welche die Anwendung physikalischer Methoden auf chemischem Gebiete hervorrief, konnten das gelockerte Band zwischen beiden Disciplinen nicht fester knüpfen, weil die Ziele beider verschieden geworden waren.

Den Chemikern lag es zunächst und vor allem ob, von den unzähligen Verbindungen, deren Möglichkeit die Atomtheorie voraussehen liess, eine möglich grosse Zahl darzustellen, zu untersuchen und systematisch zu ordnen. Damit wurde die Chemie mehr und mehr zu einer beschreibenden Naturwissenschaft, in welcher allgemeine theoretische Speculationen, wie sie Berthollet in den

Vordergrund gestellt, nur in zweiter Linie Bedeutung behielten. Dieser Umschlag war nothwendig. Wie die Geologie die Mineralogie und die Palaeontologie, wie die Physiologie der Pflanzen und Thiere die systematische Botanik und Zoologie und ausser diesen die Anatomie beider Reiche voraussetzt, wie überhaupt jede spekulative Naturwissenschaft ein reiches und übersichtlich geordnetes Material verlangt, wenn sie sich nicht in leere unfruchtbare Phantasmen verlieren soll, so verlangt auch eine theoretische Chemie die genaue Kenntniss einer ausserordentlich grossen Zahl chemischer Verbindungen, ohne welche sie sehr bald Gefahr laufen würde, auf den Sand zu gerathen. Nur nachdem durch die unermüdliche Anstrengung der scharfsinnigsten Forscher das ungeheure Material, das sich, je weiter man kam, stets höher zu thürmen schien, gesichtet und geordnet worden, konnte und kann daran gedacht werden, die Fundamente eines Baues zu legen, den vielleicht erst kommende Jahrhunderte ausbauen werden zu einer Theorie der Chemie, welche, wie jetzt die Theorie des Lichtes oder der Elektricität, die Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im voraus berechnen lehrt.

Von diesem Ziele, das Berthollet vorschwebte, ist auch heute noch die Chemie unendlich weit entfernt. Doch ist schon vieles geschehen, das uns Bürgschaft giebt, die Wissenschaft werde demselben dauernd und mit Erfolg entgegen streben. Die heutige Chemie gleicht der Pflanze, welche ihre Wurzeln im Boden ausbreitet und Nahrungsstoffe sammelt für das spätere rasche Emportreiben von Stengeln, Blüthen und Früchten. Das reiche Material, das die rasche Entwickelung der atomistischen Theorie geliefert hat, sichert der Chemie ihre dauernde Selbstständigkeit; sie wird nie mehr eine Dependenz, eine Unterabtheilung der Physik werden.

Wie aber kein Zweig des menschlichen Wissens sich nur nach einer Richtung entwickeln kann, ohne auch für die nebenliegenden fruchttragend zu wirken, so hat sich auch die systematische, die beschreibende Chemie nicht entwickeln können, ohne dem theoretischen, spekulativen Theile der Wissenschaft reiche Nahrung zuzuführen. Die Chemiker haben fast alle erdenklichen physikalischen Hülfsmittel angewandt, um bekannte Stoffe zu zerlegen oder neue zu bilden; sie haben ausserdem die physikalischen Eigenschaften von etlichen tausend Substanzen mehr oder weniger vollständig erforscht, deren Kenntniss zur Classificirung derselben erforderlich schien. Dadurch sind viele neue und allgemeine Gesichtspunkte gewonnen worden für die Erkenntniss der Abhängigkeit sowohl der

chemischen Erscheinungen von den physikalischen Bedingungen, unter denen sie eintreten, als auch der physikalischen Eigenschaften der Stoffe von ihrer chemischen Zusammensetzung.

Wie wichtig und interessant aber auch diese Entdeckungen waren, keine der aus denselben hergeleiteten Theorien hat so rasch und sicher sich geltend gemacht, wie die Atomtheorie Dalton's. Fast alle haben harte Kämpfe bestehen müssen, manche sind in denselben erlegen, andere haben erst nach mehren Decennien die verdiente Anerkennung gefunden. Es ist gewiss ein sicheres Zeichen der gesunden Entwickelung unserer Wissenschaft, dass, während die Erkenntniss der Thatsachen ausserordentlich rasch sich mehrte, die Verallgemeinerungen, welche sich aus denselben ziehen liessen, verhältnissmässig langsam anerkannt wurden. Auf einem Gebiete, auf dem fast täglich des neuen so viel zu erwarten, läuft jede verallgemeinernde Idee Gefahr, nach wenig Schritten auf Thatsachen zu stossen, durch welche sie widerlegt oder wenigstens erheblich modificirt wird. Daher die Nothwendigkeit grosser Vorsicht. Hätte die Chemie jede auftauchende Theorie sofort anerkennen und aufnehmen wollen, so hätte sie leicht sich in ein Chaos verwandeln können, dem alle Uebersichtlichkeit verloren gegangen wäre.

Mit richtigem Takte diese Gefahr erkennend, sind die Chemiker unseres Jahrhunderts fast durchweg sehr vorsichtig gewesen, sowohl in der Aufstellung allgemeinerer Theorien, als namentlich in der Anerkennung der von einzelnen Forschern für berechtigt gehaltenen. Ja, man kann eher behaupten, dass der Widerstand gegen solche Verallgemeinerungen der Resultate zu gross, als dass er zu gering gewesen sei. Manche jetzt fast allgemein als vollkommen berechtigt anerkannte Theorien haben gegen sachlich sehr unbedeutende Hindernisse Jahrzehnde hindurch vergeblich kämpfen müssen. Erst nachdem dieser Kampf sie gekräftigt und sicherer begründet, sind sie angenommen worden. Andere wieder sind zwar ohne Kampf, aber sehr langsam, wie sich die stützenden Thatsachen mehrten, zur Geltung gekommen, nachdem sie anfangs wenig berücksichtigt worden. Nur einige wenige Theorien haben zeitweilig ein grösseres Ansehen genossen, als sie verdienten und dauernd zu behaupten im Stande waren.

Es war aber noch ein anderer Umstand fast die ganze erste Hälfte dieses Jahrhunderts hindurch der Entwickelung allgemeiner chemischer Theorien ausserordentlich hinderlich, der Zustand der Physik und deren Verhältniss zur Chemie. Es liegt in der Natur der Sache, dass eine Fundamentalhypothese, welche zur Erklärung

der Eigenschaften der Materie dienen soll, nicht ausschliesslich auf das Gebiet der Chemie beschränkt bleiben kann, vielmehr der Uebereinstimmung mit den Grundbegriffen und allgemeinen Lehren der Physik und der direkten Bestätigung durch dieselben bedarf.

Die Pkysik aber war zu Anfang dieses Jahrhunderts, als die Chemie auf Grund der atomistischen Hypothese ihre neue glänzende Entwickelung begann, nicht im Stande, auf dieses Gebiet zu folgen. Wenn auch die Physiker in ihren Betrachtungen oft auf die kleinsten Theile der Materie zurückzugehen schienen, von Partikeln und Molekeln sprachen, von Poren und Interstitien, so legten sie ihren Rechnungen in Wirklichkeit doch meist die Annahme homogener, continuirlicher Massen zu Grunde und gingen nicht auf die einzelnen Atome zurück, ohne deren Annahme das chemische Lehrgebäude nicht mehr bestehen konnte.

Das einzige Gebiet, auf dem auch die Physiker direkt und wirklich auf die Wirkung der kleinsten Theile zurückgingen, war die Lehre von der Wärme: und gerade hier war dieses Zurückgehen nur die Folge einer Ansicht, welche der Entwickelung der theoretischen Chemie ausserordentlich hinderlich gewesen ist und in derselben viel Verwirrung erzeugt hat, der Ansicht von der Existenz eines Wärmestoffes.

Zwar hatte schon 1798 Benjamin Thompson, bekannt unter dem Namen eines Grafen von Rumford*), schlagend nachgewiesen, dass Wärme nichts anderes als eine Form der Bewegung sein könne; aber der allgemeinen Annahme dieser Lehre stand die damals noch geltende Newton'sche Emanationstheorie des Lichtes entgegen. Selbst Humphry Davy, der sich sofort zu Rumford's Ansicht bekannte und dieselbe durch sinnreich erdachte überzeugende Versuche bestätigte**), erklärte gleichwohl sich für New-

---

*) Lond. Phil. Trans. for 1798, **88**, 80: An Inquiry concerning the source of Heat excited by Friction. By Benjamin Count of Rumford. (In den Phil. Trans. abridged, **18**, 278.) In dieser Abhandlung sagt R. S. 99:

„It is hardly necessary to add, that any thing which any insulated body, „or system of bodies, can continue to furnish without limitation, cannot „possibly be a material substance: and it appears to me to be extremely „difficult, if not quite impossible, to form any distinct idea of any thing „capable of being excited, and communicated, in the manner the heat was „excited, and communicated in these experiments, except it be motion."

**) Resarches on Heat, Light and Respiration in Dr. Beddoes West Country Contributions, p. 16. (Vergl. auch Joule, Phil. Trans. f. 1850, Part. I, p. 61 ff.); ferner: Elements of chemical philosophy, Div. I, Chap. V, Collect. Works 1840, Vol. IV, p. 66.

ton's Lehre und gegen die von Hooke, Huyghens und Euler aufgestellte und vertheidigte Undulationstheorie*). Erst nachdem letztere, was Thomas Young und Wollaston vergeblich versucht hatten, durch Fresnel zur Geltung gekommen, und durch Poisson, der jetzt, statt ein continuirliches elastisches Medium anzunehmen, von der Voraussetzung discreter Aethertheilchen ausging, mit der mathematischen Theorie in Einklang gebracht worden, war der Boden für die seitdem so glänzend entwickelte mechanische Wärmetheorie bereitet und damit ein neuer Vereinigungspunkt chemischer und physikalischer Theorie gewonnen.

Einer umfassenden, ganz allgemeinen chemischen Theorie fehlt allerdings auch jetzt noch eine der wesentlichsten Voraussetzungen, eine solche Theorie der Elektricität nämlich, welche den Zusammenhang der elektrischen Erscheinungen mit Licht und Wärme einerseits und andererseits mit den chemischen Kräften aus einem einheitlichen Gesichtspunkte übersehen und zusammenfassen liesse. Aber der gegenwärtige Stand der mechanischen Wärmetheorie, namentlich der aus derselben in neuerer Zeit hervorgegangenen Theorien der Molekularphysik, sowie andererseits die in rascher Entwickelung begriffenen Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen, zu denen die Chemiker gelangt sind, lassen auch ohne die Beihülfe einer Theorie der Elektricität aus der Wechselwirkung der Physik und Chemie schon jetzt erfreuliche Resultate hoffen.

Das gegenseitige Verhältniss beider Disciplinen ist indessen augenblicklich keineswegs derart, dass diese Wechselwirkung in nur einigermaassen ausgedehnter Weise ohne weiteres eintreten könnte. Beide befinden sich in fast vollständig getrennten Händen. Die Physik zwar dürfte schon jetzt manche der Mittel besitzen, welche zu einer sowohl die chemischen als die physikalischen Molekularwirkungen umfassenden Theorie führen können; auch dürften die Methoden der Mathematik hinreichend entwickelt sein, um der Spekulation, wenn nöthig, mit Erfolg hülfreiche Hand leisten zu können, sobald die Erscheinungen logisch analysirt, und in glücklich gewählten Hypothesen die Ausgangspunkte der zu entwickelnden Theorien gefunden sein werden. Aber das empirische Material, das diese Theorien unter einheitliche Gesichtspunkte bringen und logisch zusammenfassen soll, ist für den Physiker fast unzu-

*) Elements of chemical philosophy. Div. II, Chap. IV, Coll. Works Vol. IV, p. 157; Researches on Heat etc., p. 10 u. a. and. O.

gänglich, jedenfalls nur durch ein sehr ins einzelne gehendes, umfassendes Studium der modernen Chemie zu erreichen.

Der nothwendige Entwickelungsgang der Chemie brachte es mit sich, dass jeder theoretische Gesichtspunkt aus einer grossen Zahl oft ganz zerstreuter Einzelheiten abstrahirt werden musste. Dazu kam, dass das Gefühl der Unsicherheit oder der Zweifel an dem Werthe theoretischer Betrachtungen überhaupt oft Veranlassung wurde, dass man die Spekulationen über Ursache und Wesen der Erscheinungen meist nur beiläufig und andeutungsweise, ja oft gar nicht direkt aussprach, sondern dem Leser überliess, dieselben zu abstrahiren. Zudem sind die widersprechendsten Ansichten aufgestellt, und selten die unhaltbar gewordenen ausdrücklich zurückgenommen worden. Welche Theorien anerkannt, welche verlassen sind, das steht fast nur in dem Urtheil der jetzt lebenden Chemiker und nur ausnahms- und bruchstückweise in ihren Werken geschrieben. Wer nur die Literatur betrachtet, könnte leicht die Verschiedenheit der Ansichten für grösser halten, als sie in Wirklichkeit ist. Diese Verschiedenheit ist in der That in allen wesentlichen Dingen nicht mehr sehr gross.

Der Kampf um die systematische Ordnung des chemischen Lehrgebäudes scheint für längere Zeit hinaus beendet zu sein. Die Decennien hindurch in der verschiedensten Form so heftig discutirte Frage, ob die Eigenschaften der chemischen Verbindungen wesentlich von der Natur oder vielmehr von der Anordnung der constituirenden Atome bedingt werde, ist erledigt, nachdem beiden Parteien ihr Recht geworden. Die chemischen Zeichen und Formeln, welche bis vor wenig Jahren so häufig in den Vordergrund traten, sie beginnen mit Gleichgültigkeit betrachtet zu werden, seit, was man durch dieselben symbolisch und unbestimmt, ja manchmal sogar unbewusst und unklar auszudrücken suchte, sich in klare Worte fassen und unter bestimmte Begriffe bringen lässt. Das Dogma von der Unmöglichkeit, die atomistische Constitution der Stoffe zu erkennen, das im Herzen vielleicht nie auch nur ein einziger Chemiker wirklich anerkannt, dass aber gerade die spekulativsten Köpfe zur wirksamen Unterstützung ihrer Polemik fort und fort aufgestellt haben, ist gefallen; es hat keine Macht, kein Ansehen mehr. Wir wissen sehr vieles schon über das Verhalten der Atome in den Verbindungen; wir werden noch sehr viel mehr erfahren, und die Statik und Mechanik der Atome wird einst die Krone der gegenwärtigen Entwickelung der Chemie sein. Sie wird aus einheitlichem Gesichtspunkte kommenden Jahrhunderten die

Gründe und Ursachen der Unzahl von Erscheinungen darlegen, welche wir jetzt nur empirisch zusammenzufassen vermögen.

Die schwachen Anfänge einer solchen Theorie sind aber nicht nur über das ganze Gebiet der Wissenschaft zerstreut, sie sind auch noch in die mannichfaltigsten, heterogensten Formen eingekleidet. Der augenblickliche Zustand der Chemie gleicht einem Schlachtfelde nach dem entscheidenden Tage. Die ins Gefecht geführten Schaaren sind gelichtet, zum Theil zersprengt und wieder buntscheckig vereinigt; genommene oder verlassene, so wie viele behauptete Positionen sind noch bedeckt mit den Trümmern unbrauchbar gewordener Waffen und Geräthe. Es wird einiger Zeit der Ruhe bedürfen, ehe das brauchbare vom zerstörten gesondert und das überlebende gleichförmig gekleidet und geordnet sein wird. Mancher Feldherr wird vielleicht nur ungern die jetzt überflüssig gewordenen Schanzen und Brustwehren abtragen sehen, die ihm zu siegreichen Erfolgen verhalfen. Die Chemie wird noch längere Zeit, auch wo keine Meinungsverschiedenheit mehr besteht, das Gepräge der verschiedenen früher einander schroff entgegengesetzten Ansichten tragen, und erst künftigen Generationen wird es vorbehalten sein, dort gleichförmige Ackerfurchen zu ziehen, wo vor wenigen Jahren noch die Geister im erbitterten Kampfe auf einander platzten.

Ist zwar der Kampf ganz innerhalb der Grenzen des chemischen Heerlagers ausgefochten worden, so ist doch zu den übrigen Naturforschern soviel Kunde von demselben gelangt, dass ein lebhaftes Interesse für die Resultate desselben geweckt worden. Vielleicht ist dieses Interesse um so grösser, je schwieriger es für den nicht chemischen Naturforscher ist, eine lohnende Uebersicht des Gegenstandes zu gewinnen. Wir Chemiker hören daher vielfach von den Vertretern der verschiedensten naturwissenschaftlichen Disciplinen den Wunsch nach einer etwas näheren Einsicht in die modernen chemischen Theorien zugleich mit der Klage aussprechen, dass eine solche gegenwärtig ein nicht zu bewältigendes Specialstudium voraussetze.

Dieser vielfach gehörte Wunsch ist mir die wesentlichste Veranlassung gewesen, dass ich den Versuch wage, die anscheinend best begründeten Theile der gegenwärtig geltenden chemischen Hypothesen und Theorien, ihres specifisch chemischen Gewandes möglichst entkleidet, darzustellen und dadurch dieselben auch einem weiteren Kreise leichter zugänglich zu machen.

Vielleicht ist eine solche Zusammenstellung der verschiedenen, im Laufe der Zeiten zur Geltung gekommenen Ansichten und Betrachtungen auch den Chemikern nicht ganz unwillkommen. Manchem unter ihnen werden vielleicht diese Theorien im organischen Zusammenhange mehr Interesse bieten, als er den zerstreuten und isolirten zu schenken sich berechtigt hielt.

Ich habe mich bemüht, im folgenden sine ira et studio diejenigen älteren und neueren theoretischen Resultate der Chemie übersichtlich zusammenzustellen, welche schon jetzt zu einer gewissen Abrundung und inneren Uebereinstimmung gelangt zu sein scheinen und darum geeignet sein dürften, eine besondere Einsicht in die Bedingungen des Gleichgewichts der kleinsten Theile der Elemente sowohl als auch der Verbindungen zu gewähren. Ich hoffe, dass es mir gelungen sein möchte, diese Darstellung möglichst frei zu halten von vorgefassten Meinungen, die nur zu oft das Urtheil über die Zulässigkeit einer Folgerung getrübt haben und noch trüben.

Neues wird der Chemiker in der Sache kaum finden, und auch in der Darstellung höchstens eine etwas grössere Bestimmtheit, als bisher üblich und vielleicht räthlich war. Enthalten diese Mittheilungen dennoch etwas für die Wissenschaft verwendbares, so ist dieses nicht mehr mein Verdienst als das mancher meiner Freunde und Fachgenossen, mit denen ich den Gegenstand vielfach besprochen habe.

Gründe und Ursachen der Unzahl von Erscheinungen darlegen, welche wir jetzt nur empirisch zusammenzufassen vermögen.

Die schwachen Anfänge einer solchen Theorie sind aber nicht nur über das ganze Gebiet der Wissenschaft zerstreut, sie sind auch noch in die mannichfaltigsten, heterogensten Formen eingekleidet. Der augenblickliche Zustand der Chemie gleicht einem Schlachtfelde nach dem entscheidenden Tage. Die ins Gefecht geführten Schaaren sind gelichtet, zum Theil zersprengt und wieder buntscheckig vereinigt: genommene oder verlassene, so wie viele unbehauptete Positionen sind noch bedeckt mit den Trümmern unbrauchbar gewordener Waffen und Geräthe. Es wird einiger Zeit der Ruhe bedürfen, ehe das brauchbare vom zerstörten gesondert und das überlebende gleichförmig gekleidet und geordnet sein wird. Mancher Feldherr wird vielleicht nur ungern die jetzt überflüssig gewordenen Schanzen und Brustwehren abtragen sehen, die ihm zu siegreichen Erfolgen verhalfen. Die Chemie wird noch längere Zeit, auch wo keine Meinungsverschiedenheit mehr besteht, das Gepräge der verschiedenen früher einander schroff entgegengesetzten Ansichten tragen, und erst künftigen Generationen wird es vorbehalten sein, dort gleichförmige Ackerfurchen zu ziehen, wo vor wenigen Jahren noch die Geister im erbitterten Kampfe auf einander platzten.

Ist zwar der Kampf ganz innerhalb der Grenzen des chemischen Heerlagers ausgefochten worden, so ist doch zu den übrigen Naturforschern soviel Kunde von demselben gelangt, dass ein lebhaftes Interesse für die Resultate desselben geweckt worden. Vielleicht ist dieses Interesse um so grösser, je schwieriger es für den nicht chemischen Naturforscher ist, eine lohnende Uebersicht des Gegenstandes zu gewinnen. Wir Chemiker hören daher vielfach von den Vertretern der verschiedensten naturwissenschaftlichen Disciplinen den Wunsch nach einer etwas näheren Einsicht in die modernen chemischen Theorien zugleich mit der Klage aussprechen, dass eine solche gegenwärtig ein nicht zu bewältigendes Specialstudium voraussetze.

Dieser vielfach gehörte Wunsch ist mir die wesentlichste Veranlassung gewesen, dass ich den Versuch wage, die anscheinend best begründeten Theile der gegenwärtig geltenden chemischen Hypothesen und Theorien, ihres specifisch chemischen Gewandes möglichst entkleidet, darzustellen und dadurch dieselben auch eren Kreise leichter zugänglich zu machen.

Vielleicht ist eine solche Zusammenstellung der verschiedenen, im Laufe der Zeiten zur Geltung gekommenen Ansichten und Betrachtungen auch den Chemikern nicht ganz unwillkommen. Manchem unter ihnen werden vielleicht diese Theorien im organischen Zusammenhange mehr Interesse bieten, als er den zerstreuten und isolirten zu schenken sich berechtigt hielt.

Ich habe mich bemüht, im folgenden sine ira et studio diejenigen älteren und neueren theoretischen Resultate der Chemie übersichtlich zusammenzustellen, welche schon jetzt zu einer gewissen Abrundung und inneren Uebereinstimmung gelangt zu sein scheinen und darum geeignet sein dürften, eine besondere Einsicht in die Bedingungen des Gleichgewichts der kleinsten Theile der Elemente sowohl als auch der Verbindungen zu gewähren. Ich hoffe, dass es mir gelungen sein möchte, diese Darstellung möglichst frei zu halten von vorgefassten Meinungen, die nur zu oft das Urtheil über die Zulässigkeit einer Folgerung getrübt haben und noch trüben.

Neues wird der Chemiker in der Sache kaum finden, und auch in der Darstellung höchstens eine etwas grössere Bestimmtheit, als bisher üblich und vielleicht räthlich war. Enthalten diese Mittheilungen dennoch etwas für die Wissenschaft verwendbares, so ist dieses nicht mehr mein Verdienst als das mancher meiner Freunde und Fachgenossen, mit denen ich den Gegenstand vielfach besprochen habe.

Grü
wel

nur
auc
gel
Sel
ge
bu
be
br
de
u
M
g
z
Z
G
A
b
w
a

H
fo
In
ist
ch
st
le
li
no
las
tu

er
er

Erstes Buch.

Die Atome.

I. Die atomistische Hypothese.

§ 1.

Die Grundlage aller gegenwärtig geltenden chemischen Theorien ist die atomistische Hypothese. Dieselbe nimmt an, dass alle materiellen Körper, auch die, welche den Raum, den sie einnehmen, gleichförmig und zusammenhängend auszufüllen scheinen, aus Aggregaten von sehr vielen einzelnen ausserordentlich kleinen, räumlich von einander geschiedenen Massentheilchen, sogenannten Atomen bestehen, deren die Hypothese so viele verschiedene Arten annimmt, als es verschiedene bis jetzt unzerlegte Stoffe giebt. Die Atome jeder Art werden als unter sich vollkommen gleich angenommen.

Diese mit den Auffassungen alter griechischer Philosophen verwandte Hypothese verdankt ihre jetzige Gestalt in erster Linie chemischen Entdeckungen; aber sie ist durchaus in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen auch der physikalischen Forschung, und zwar so sehr, dass jede Theorie, welche dem gegenwärtigen Stande der spekulativen Naturwissenschaft genügen will, von der Hypothese ausgehen muss, dass die Materie aus discreten Massentheilen bestehe. Diese Vorstellung hat auf den ersten Blick nichts einleuchtendes und widersteht dem Gefühle des Laien; sie ist zudem für die Entwickelung mathematisch-physikalischer Theorien oft sehr unbequem, weil sie der Rechnung Schwierigkeiten bereitet; aber sie ist unentbehrlich, weil nur aus der Annahme discreter Massentheilchen sich die beobachteten Erscheinungen als nothwendige Consequenzen ableiten lassen. Dieser Satz dürfte unter den Phy-

… sein. Viele der Gründe,
… …gen, sind von Fechner
… nicht schwer sein, durch
… Zahl derselben nicht uner-
… …ügen, daran zu erinnern,
… …keit einer Theorie, ja aller
… wollte man die Atomistik
… selten Versuche gemacht
… zu verdrängen. Aber alles,
… versucht hat, ist über die
… …ten nicht hinausgekommen.
… Hypothese, deren Consequenzen
… …h so genau anpassten, wie die
… …s jetzt nicht aufgefunden worden.
… von der Vorstellung aus, die
… …chen, aus Atomen, deren wir so
… …en, als es heterogene einfache
… …mente giebt. Ob diese traditionell
… …rkliche ἄτομοι, wirklich absolut
… …ichgültig und nicht einmal wahr-
… …ssen wir, und das genügt uns, dass
… weiter zu theilen vermögen. Mag
… bewerkstelligen lernen oder nicht, auf
… Gegenstand ist dies ohne Einfluss.

§ 2.

…nahme der chemischen Atomlehre ist
…obachtung, dass die Vereinigung chemisch
… neuen Körpern stets in bestimmten
… sogenannten „Mischungsgewichten“ oder
…aten“ geschieht, so dass, wenn M, M_1, M_2,
…ltnissen unwandelbaren Mischungsgewichte
… bezeichnen, die Zusammensetzung jeder
… sich durch einen Ausdruck der Form

$$\ldots n_1 . M_1 + n_2 . M_2 + \ldots ,$$

…welchem die Coefficienten n, n_1, n_2, . . . ganze
… in verschiedenen Fällen verschiedene Werthe

…che und philosophische Atomenlehre von G. Th.
… 1864.

Das Quecksilber z. B. verbindet sich mit dem Sauerstoffe in zwei verschiedenen Verhältnissen: das Oxyd enthält auf einen Gewichtstheil Sauerstoff 12,51 Gew.-Th. Quecksilber, das Oxydul aber die doppelte Menge, nämlich 25,02 Gew.-Th. Man hat daher:

für das Oxyd: $1\ M + 1\ M_1$,
für das Oxydul: $1\ M + 2\ M_1$,

wo das Mischungsgewicht M des Sauerstoffs sich zu dem des Quecksilbers M_1 verhält wie

$$M : M_1 = 1 : 12{,}51.$$

Die absoluten Zahlenwerthe, welche wir den Mischungsgewichten beilegen, sind abhängig von der gewählten Gewichts-Einheit. Nehmen wir als solche das Mischungsgewicht des Sauerstoffes an, setzen wir also $M = 1$, so wird $M_1 = 12{,}51$.

Mit dieser Quantität sind im Zinnober 2,004 Theile Schwefel verbunden, während das niedere Sulfür nur halb so viel Schwefel oder auf dieselbe Menge Schwefel doppelt so viel Quecksilber enthält. Wir haben demnach:

für das Sulfid (Zinnober): $1 . M_1 + 1 . M_2$
und für das Sulfür: $2 . M_1 + 1 . M_2$,

wo $M_1 = 12{,}51$ und $M_2 = 2{,}004$ ist.

Das so gefundene Mischungsgewicht M_2 des Schwefels gilt nun auch für dessen sonstige Verbindungen, z. B. auch für die mit dem Sauerstoffe, so dass wir haben:

für das Schwefligsäureanhydrid: $2 . M + 1 . M_2$
und für das Schwefelsäureanhydrid: $3 . M + 1 . M_2$,

wo wieder $M = 1$ und $M_2 = 2{,}004$ ist.

Wir kennen auch Verbindungen, welche zugleich Quecksilber, Schwefel und Sauerstoff enthalten. Die Zusammensetzung einiger derselben wird dargestellt:

die des Oxydulsulfates durch: $4 . M + 2 . M_1 + 1 . M_2$,
die des Oxydsulfates durch: $4 . M + 1 . M_1 + 1 . M_2$,
die des Mineralturbithes durch: $6 . M + 3 . M_1 + 1 . M_2$
u. dgl. m.

Das Mischungsgewicht, mit welchem ein Element in die Verbindung mit irgend einem anderen eintritt, gilt auch für seine Verbindungen mit allen anderen Elementen; es ist eine nur von der Natur des betreffenden Elementes abhängige Constante.

Diese Thatsache erklärt Dalton's atomistische Lehre*) durch die Annahme chemischer Atome, welche, indem sie in verschiedener Zahl und Art zu Gruppen sich zusammenlagern, die kleinsten Theile derjenigen Stoffe bilden, welche wir als chemische Verbindungen bezeichnen. Die Massen dieser Atome sind die Grössen M, M_1, M_2 etc., während die Coefficienten n, n_1, n_2 u. s. w. die Anzahl der zusammentretenden Atome bezeichnen. Die dadurch entstehenden Atomgruppen, deren Zusammensetzung und innere Anordnung als charakteristisch für die einzelnen Verbindungen angesehen wird, bezeichnet man jetzt gewöhnlich mit dem Namen der Molekeln oder Moleküle**).

Durch die Einführung dieser atomistischen Hypothese hat die chemische Statik und Mechanik, unmittelbar nachdem Berthollet diese Disciplin zu gründen unternahm, die wesentlichste Aenderung erfahren; sie ist zur Lehre vom Gleichgewichte und der Bewegung der Atome und Molekeln umgewandelt worden.

§ 3.

Für diese aber ist es vor allem nothwendig und wesentlich, diejenigen Grössen, um deren Gleichgewicht und Bewegung es sich handelt, die Atome und Molekeln selbst zu kennen. Es ist also die Bestimmung der Masse, des Gewichtes der Atome eine der ersten Aufgaben der atomistischen Chemie geworden.

Da sich aber die absolute Grösse der Atome lange Zeit der Bestimmung entzog, und sich auch jetzt noch nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmen lässt, so hat man sich, wie bekannt, mit der Kenntniss ihrer relativen Grösse begnügen müssen und auch begnügen können. Man drückt die Gewichte aller verschiedenen Atome durch das eines beliebig gewählten aus, und zwar in neuerer Zeit gewöhnlich durch das schon von Dalton zur Einheit genommene Gewicht eines Wasserstoffatomes, das man, als das kleinste von allen, der Einheit gleich setzt, während früher nach dem Vorgange von Wollaston und Berzelius die Atomgewichte auf das des Sauerstoffes bezogen wurden, das man $= 1$, $= 10$ oder $= 100$ setzte.

*) Ueber den Ursprung und die Entwickelung dieser Lehre vergleiche H. Kopp, Geschichte der Chemie, besonders **2**, 385 ff. u. a. a. O.

**) Von „molecula", eine kleine Masse, ein Massentheilchen. Die deutsche Form des Wortes ist „Molekel", wie „Partikel" von „particula" etc. Es ist nicht abzusehen, warum wir dafür, wie es manchmal geschieht, das fehlerhaft französirte „das Molekül" oder gar „Molécule" brauchen sollten.

Für die durch eine solche conventionelle Einheit ausgedrückten Gewichte der Atome hat Berzelius die Anfangsbuchstaben der Namen der verschiedenen Elemente als ausserordentlich bequeme Symbole in die Wissenschaft eingeführt*).

Aber auch die Bestimmung der relativen Atomgrösse ist nicht so unmittelbar ausführbar. Sie gründet sich in erster Linie auf die empirische Erforschung der Mischungs- oder Verbindungsgewichte, der Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich die verschiedenen Stoffe vereinigen. Da uns aber unsere Analysen und Synthesen nur die relativen Mengen der Bestandtheile einer Verbindung, nicht aber zugleich die Anzahl von Atomen (die Grössen n, n_1, n_2 etc. in obigem Ausdrucke), welche mit einander verbunden sind, angeben, so bleibt es a priori zweifelhaft, ob das gefundene Mischungsgewicht einem oder mehren Atomen entspricht und proportional ist.

Die analytisch gefundenen stöchiometrischen Quantitäten Q, Q_1, Q_2 etc. der Bestandtheile einer Verbindung lassen verschiedene Deutungen zu. Sie müssen zu einander und zu den Atomgewichten der Elemente in einem bestimmten Verhältnisse stehen. Enthält z. B. eine Verbindung auf die Quantität Q des einen Elementes Q_1 des andern, so muss die Beziehung stattfinden

$$Q : Q_1 = nA : n_1 A_1,$$

wo A und A_1 die Atomgewichte der beiden Elemente und n, n_1 ganze Zahlen bezeichnen. Da aber sowohl die Atomgewichte A und A_1, als auch die Coefficienten n und n_1 unbekannt sind, so ist ersichtlich, dass aus der Kenntniss der stöchiometrischen Quantitäten allein die Atomgewichte nicht bestimmt werden können.

Demgemäss sind auch den Atomgewichten vieler, um nicht zu sagen fast aller Grundstoffe zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern sehr verschiedene Werthe beigelegt worden. Ja, man hat sogar die sichere Bestimmung der relativen Atomgewichte öfter für eine unlösbare Aufgabe erklärt und demgemäss, statt der mehr oder weniger hypothetisch bleibenden Atomgewichte, den angeblich rein empirischen Begriff der sogenannten Aequivalentgewichte in die Wissenschaft einzuführen gesucht. Aber auch hier traf man auf Schwierigkeiten und ist in neuerer Zeit wieder auf die Atomgewichte im ursprünglichen Sinne zurückgekommen.

*) Lärbok i Kemien af Dr. J. J. Berzelius. Tredje delen. Stockholm 1818, p. 94; Theorie der chemischen Proportionen, deutsch von Blöde, 1820, S. 117.

§ 4.

Das Atomgewicht steht zwar in naher Beziehung zu fast allen Eigenschaften der betreffenden Substanz, und man hat seit der Aufstellung der atomistischen Theorie vielfach versucht, aus diesen Beziehungen die relative Masse der Atome abzuleiten, aber erst in neuester Zeit scheint dieses mit Sicherheit möglich geworden zu sein. Die höchst wichtigen Hülfsmittel, durch welche diese Sicherheit erreicht worden, sind in erster Linie die Bestimmung der Dichte im Gaszustande und, in Verbindung mit dieser, die der Wärmecapacität im starren Zustande, zweier Grössen, deren Beziehungen zu den chemischen Einheiten schon seit den beiden ersten Decennien dieses Jahrhunderts durch Gay-Lussac (1808) und durch Dulong und Petit (1819) in die Wissenschaft eingeführt, deren Tragweite und Anwendbarkeit aber lange Zeit hindurch unterschätzt und verkannt worden sind, weil man die aus beiden gezogenen Folgerungen nicht mit einander in Einklang zu bringen verstand. Bis zum Jahre 1858 etwa glaubte man allgemein, dass für eine Reihe von Elementen die Dichte im Gaszustande zu einem anderen Atomgewichte führe, als die specifische Wärme. Damals aber zeigte Cannizzaro*), dass dieser scheinbare Widerspruch lediglich aus einer unrichtigen Interpretation der längst bekannten Thatsachen entspringe, welche schon Avogadro richtig gedeutet hatte. Erst von da an begannen jene beiden wichtigen Hülfsmittel vollkommen richtig gewürdigt zu werden. Ein drittes, sehr werthvolles, aber nicht ganz so zuverlässiges Mittel bietet der von Mitscherlich (ebenfalls 1819) entdeckte Isomorphismus, den man daher häufig zu Rathe zu ziehen sucht, wo die beiden anderen Hülfsmittel versagen. Dagegen hat sich das an sich so werthvolle Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse, das manche Chemiker für ein Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte hielten, als solches nicht bewährt. Die elektrolytischen Aequivalente sind nicht identisch mit den Atomgewichten.

---

*) Sunto di un corso di filosofia chimica, Pisa 1858; s. a. Kopp und Will, Jahresbericht für 1858, S. 11 ff.

II. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Dichte der Gase.

§ 5.

Nach Gay-Lussac's Entdeckung*) sind die Dichtigkeiten verschiedener Gase, chemisch einfacher sowohl als auch zusammengesetzter, wenn dieselben bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gemessen werden, proportional ihren empirisch gefundenen Verbindungsgewichten oder einfachen rationalen Vielfachen derselben. Wenn zwei Gase chemisch auf einander einwirken, so sind die sich verbindenden oder wechselseitig zersetzenden Volumina (Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt**) entweder gleich, oder sie stehen in einem einfachen rationalen Verhältnisse zu einander; und ebenso zeigt das Produkt der Verbindung oder Zersetzung, wenn es gasförmig erhalten werden kann, stets ein einfaches rationales Verhältniss seines Gasvolumens zu den Räumen, welche die Stoffe, aus denen es entstand, vor der Zersetzung oder Verbindung im Gaszustande erfüllten.

Nach der Dalton'schen Atomtheorie und den Erfahrungen, auf welche sich dieselbe gründet, ist aber jede chemische Verbindung oder Zersetzung eine Wechselwirkung zwischen einer endlichen, meist geringen Anzahl von Atomen.

Demgemäss folgt aus der Gay-Lussac'schen Entdeckung, dass die Anzahl der Atome, welche in einem bestimmten Volum irgend einer gasförmigen Substanz enthalten sind, in einfachem rationalem Verhältnisse stehe zu der Anzahl von Atomen, welche bei demselben Drucke und derselben Temperatur ein gleicher Raumtheil jedes beliebigen anderen Gases enthält. Es bleibt aber der absolute Zahlenwerth dieses Verhältnisses zunächst vollständig unbestimmt. Nothwendige Consequenz der Atomlehre und der Gay-Lussac'schen Entdeckung ist nur der Satz, dass, wenn irgend ein Gas x Atome in einem Raumtheile enthält, ein zweites im gleichen Raume $\frac{n}{m} x$

*) Mém. d'Arcueil. T. II.

**) Wie im folgenden immer geschehen soll, auch wo es nicht ausdrücklich bemerkt wird.

enthalten muss, wo n und m ganze, meist nicht sehr grosse Zahlen bedeuten. Ueber den absoluten Werth dieser Zahlen lässt sich nur durch neue, in die Theorie eingeführte Hypothesen eine Bestimmung treffen.

§ 6.

Als „nächstliegende und, wie es scheine, einzig zulässige Hypothese", welche man über diesen Punkt sich bilden könne, stellte schon 1811 Amadeo Avogadro*) eine Ansicht auf, zu welcher sich gegenwärtig wohl die Mehrzahl der Chemiker bekennen dürfte. Avogadro nahm an, dass die Anzahl der Theilchen, in welche sich eine Substanz beim Uebergange in den Gaszustand auflöse, in gleichen Raumtheilen aller Gase ohne Ausnahme gleich gross sei, Gleichheit des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt, dass also die Massen der Theilchen den unter gleichen äusseren Bedingungen beobachteten Dichtigkeiten der Gase proportional seien. Avogadro nannte diese kleinsten Theile molécules intégrantes oder constituantes und definirte sie als diejenigen Massentheilchen, welche so weit von einander entfernt seien, dass sie keine wechselseitige Anziehung mehr auf einander ausübten, vielmehr nur der repulsiven Wirkung der Wärme folgten. Avogadro sprach die Ansicht aus, dass nur die Annahme einer gleichen Anzahl solcher Theilchen oder Molekeln in gleichen Räumen verschiedener Gase geeignet erscheine, das gleichartige Verhalten aller gasförmigen Substanzen gegen Druck, Temperatur u. s. w. genügend zu erklären**).

Es ist lange Zeit so gut wie unberücksichtigt geblieben, dass Avogadro diese Hypothese ausdrücklich auf alle Gase ohne Ausnahme angewendet wissen wollte. Bis in die neuere Zeit pflegte man sie nur auf die sogenannten Elementarstoffe einerseits, jedoch auch da durchaus nicht consequent, und andererseits auf die Verbindungen derselben anzuwenden, nicht aber mit Avogadro

---

*) Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons; par A. Avogadro. Journ. de phys. etc. par Delamétherie, **73**, juillet 1811, p. 58—76. Zweite Abhandlung ibid. févr. 1814.

**) Da Avogadro der damals herrschenden Ansicht von der stofflichen Natur der Wärme folgt, so spricht er seine Hypothese dahin aus, dass der Abstand der Molekeln oder, was dasselbe ist, der Durchmesser ihrer Wärmeatmosphären unter gleichen äusseren Umständen für alle Gase gleich sei (a. a. O. p. 58, 59).

anzunehmen, dass zwischen einfachen und zusammengesetzten Stoffen in dieser Hinsicht kein Unterschied bestehe. Und doch hatte schon Avogadro die einzige dieser Annahme scheinbar entgegenstehende Schwierigkeit auf eine ebenso einfache als glückliche Art beseitigt.

§ 7.

Diese Schwierigkeit rührte nur daher, dass man von vornherein geneigt sein konnte, die in Rede stehenden Gastheilchen, die Molekeln der elementaren Gase, mit deren chemischen Atomen zu identificiren, wozu kein zwingender Grund vorhanden ist. Avogadro beseitigte diese Schwierigkeit einfach dadurch, dass er die Nichtidentität geradezu aussprach und vielmehr annahm, die Molekel auch der einfachen Gase sei eine durch chemische Wirkung theilbare Masse, deren Grenze der Theilbarkeit durch Beobachtung ermittelt werden könne. Er betrachtete die Molekeln als Gruppen von mehren einzelnen Atomen (molécules élémentaires), die durch wechselseitige Anziehung zu einer Verbindung vereinigt seien.

In der That hat diese Ansicht durchaus nichts widersinniges, da die Annahme einer wechselseitigen Anziehung, einer Cohäsion oder Molekularattraction auch zwischen gleichartigen Massentheilen in der Chemie wie in der Physik nicht zu vermeiden ist, mag man über das Wesen und die Ursache derselben auch noch so verschiedene Ansichten haben.

Avogadro führte seine Ansicht an allen damals bekannten Beispielen von Verbindungen und Zersetzungen gasförmiger Substanzen ausführlich durch. Er wies darauf hin, dass unter den bekannteren gasförmigen Verbindungen keine gefunden werde, bei deren Entstehung nicht das Volumen desjenigen Elementarbestandtheiles, der sich mit einem gleichen oder mehrfachen Volumen des anderen verbinde, verdoppelt werde*). Es sei auch wohl der Fall möglich, dass die Verbindung das vierfache Volumen des einen Bestandtheiles einnehme. Für den ersteren Fall zieht er aus seiner Hypothese die nothwendige Folgerung, dass die Molekel jenes Bestandtheiles sich in zwei Theile gespalten haben müsse; jede Molekel der Verbindung enthalte also nur je die Hälfte einer Molekel jenes Elementarstoffes. Für den andern Fall würde sich eine Theilung der Molekel in Viertel ergeben.

*) Später sind auch einige Fälle von Verbindungen ohne diese Verdoppelung des Volumens bekannt geworden.

§ 8.

Auf S. 70 und 71 seiner Abhandlung z. B. bespricht er die Entstehung der Salzsäure aus Chlor*) und Wasserstoff. Ein Raumtheil Chlor verbindet sich mit einem Raumtheile Wasserstoff zu zwei Raumtheilen Salzsäuregas. Sollen nun alle drei Gase in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Theilchen oder Molekeln enthalten, so sind nach der Verbindung zweimal so viele Theilchen Salzsäure vorhanden, als vorher Theilchen Wasserstoff oder Chlor vorhanden waren, folglich kann jede Molekel der Verbindung nur je eine halbe Molekel jedes Bestandtheiles enthalten.

Ebenso zeigt er S. 61 (Note), dass die Molekel des Wassers aus einer halben Molekel Sauerstoff und einer ganzen oder zwei halben Molekeln Wasserstoff entstehe; und in derselben Weise bespricht er die Zusammensetzung aller übrigen damals bekannten Gase.

Avogadro sagt dabei nicht ausdrücklich, in welchem Verhältnisse die Theilchen, welche er Molekeln nennt, zu den von ihm gar nicht erwähnten Atomgewichten stehen. Aber es ergiebt sich aus seinen Betrachtungen ganz unzweifelhaft, dass er beide nicht für identisch hielt, vielmehr klar erkannte, dass die Verbindungsgewichte oder Atome in der Regel nur Bruchtheile der Molekeln sein könnten. Dies ist lange Zeit so vollständig übersehen worden, dass sogar Berzelius**) Avogadro's von Dumas vertheidigte Auffassung für „absurd“ erklärte, weil sie eine Theilung der untheilbaren Atome annähme.

§ 9.

Im Jahre 1814 veröffentlichte auch Ampère eine Abhandlung***), in welcher er ähnliche Gesichtspunkte aufstellte, wie

*) das er mit H. Davy für ein Element hält, entgegen der damaligen Ansicht vieler seiner Zeitgenossen.

**) Jahresbericht Nr. 7 für 1826, S. 80.

***) Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées. Annal. de. chim. **90**, 43. Ampère's Ansichten sind weniger einfach als die Avogadro's, weil seine „Partikeln“ zugleich identisch sein sollten mit den die Krystallform der Körper bestimmenden Elementartheilchen, die Haüy „molécules intégrantes“ genannt hatte. Eine solche Ausdehnung der Hypothese hielt Avogadro für unberechtigt. S. dessen Fisica de' corpi ponderabili, 1838, **2**, 854.

Avogadro gethan, und namentlich versuchte, über die Zahl und die Gruppirung der die Molekeln*) verschiedener Stoffe bildenden elementaren Atome**) bestimmte Vorstellungen zu gewinnen. Andeutungsweise hatte etwas früher auch H. Davy***) sich der Ansicht geneigt erklärt, dass die Atome zunächst zu regelmässig gestalteten Gruppen zusammenträten, und aus diesen Gruppen als elementaren Theilchen die Körper zusammengesetzt seien.

§ 10.

Alle diese Ansichten und Betrachtungen erregten allerdings sofort die Aufmerksamkeit der Chemiker, aber es gelang ihren Verfechtern nicht, denselben volle Anerkennung und allgemeine Annahme zu verschaffen. Es erging diesen Hypothesen und Theorien wie vielen anderen, ebenso berechtigten. „Der erste Versuch zu generalisiren glückt selten; die Spekulation greift der Erfahrung vor, indem diese nicht so rasch zu folgen vermag."†)

Einerseits war die Aufnahme der Avogadro'schen Hypothese und der aus derselben entwickelten Theorie zu jener Zeit noch kein dringendes Bedürfniss der Wissenschaft, und andererseits reichte das damals bekannte Material nicht aus, um eine einigermaassen weitgreifende Anwendung derselben zu gestatten. Es versuchte daher schon Avogadro, die an gasförmigen Stoffen gewonnenen Resultate auf solche zu übertragen, über deren Dichtigkeit im Gaszustande keinerlei Beobachtungen vorlagen. Dadurch aber wurde eine Quelle grosser Unsicherheit in die neue Theorie eingeführt, die deren Werth in den Augen der Chemiker, wie es scheint, mehr herabsetzte, als vielleicht ohne die versuchten Erweiterungen geschehen wäre.

Erst die reiche Entwickelung der organischen Chemie und namentlich die Kenntniss der Gas- oder Dampfdichte auch solcher Substanzen, welche nur bei höherer Temperatur in den gasförmigen Aggregatzustand übergehen, machte fast ein halbes Jahrhundert nach Aufstellung der Hypothese Avogadro's das Bedürfniss fühlbar nach einer consequenten und allgemeinen Durchführung dieser Hypothese und der auf dieselbe gegründeten Theorie. Es ist be-

*) bei Ampère „particules".

**) „molécules."

***) Elements of chemical philosophy, Div. I, Ch. VI. Ausg. v. 1812, p. 124 Collect. Works 1840, vol. IV, p. 90.

†) Berzelius, Jahresber. Nr. 11 f. 1830, S. 213.

sonders das Verdienst von Dumas, Gerhardt und Laurent, für diese Durchführung mit Erfolg gekämpft zu haben. Die Gründe aber, durch welche diese und die meisten anderen für die Avogadro'sche Hypothese eintretenden Forscher vor allem geleitet wurden, waren von denen Avogadro's wesentlich verschieden; sie waren durchweg hergenommen aus dem Verhalten der verschiedensten Substanzen bei chemischen Zersetzungen und Verbindungen. Zwar wurden vereinzelt auch aus den physikalischen Eigenschaften der Stoffe Gründe für Avogadro's Ansicht hergeleitet, so z. B. von H. Schröder*) aus den Siedpunkten der organischen Verbindungen. Aber, wie berechtigt sie an sich auch sein mochten, bei den Chemikern hatten sie damals noch keinen durchschlagenden Erfolg. Die Avogadro'sche Hypothese fand darum Aufnahme, weil nur die durch sie bestimmte Molekulargrösse geeignet erschien, einer theoretischen Betrachtung der verschiedensten chemischen Umsetzungen als Grundlage zu dienen, und besonders weil diese Hypothese zwischen den sogenannten Elementen und deren Verbindungen, indem sie jene als Verbindungen unter sich gleichartiger, diese als Verbindungen ungleichartiger Atome betrachtete, eine Analogie herstellte, welche später auch in vielen anderen Dingen hervortrat.

Es ist aber gewiss ein gewichtiges Zeichen für die Nothwendigkeit der Annahme dieser Hypothese, dass, während der Streit über dieselbe die Chemiker auf das lebhafteste bewegte, gleichzeitig und unabhängig, ja damals ganz unbekannt mit jenem Streite**), Clausius***) aus rein physikalischen, der mechanischen Wärmetheorie entnommenen Gründen dieselbe Hypothese als nothwendig erkannte.

§ 11.

Aus dem Umstande, dass erst das eingehende Studium zahlreicher chemischer Umsetzungen zur allgemeinen Annahme der durch die Regel Avogadro's bestimmten Molekulargrössen führte, hat man irrthümlich folgern wollen, dass die chemische Umsetzung an und für sich, auch ohne die Kenntniss der Raumerfüllung im Gaszustande, zur Bestimmung der Masse und der Zusammensetzung

*) Die Siedhitze der chemischen Verbindungen, 1844, S. 27, 67, 138; Pogg. Ann. 1845, **64**, 399.

) s. Pogg. Ann. 1858, **103, 645.

***) Pogg. Ann. 1857, **100**, 369.

der Molekel jedes Stoffes genüge. Man hat demnach die Molekel auch wohl definirt als „die kleinste Menge Substanz, welche bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt". Diese und ähnliche Definitionen sind indessen entweder unbestimmt oder unrichtig. Soll unter einer solchen „kleinsten Menge" diejenige verstanden werden, welche in irgend einem chemischen Vorgange wirksam werden kann, so giebt die Definition das Molekulargewicht sehr oft viel kleiner, als es nach der Avogadro'schen Regel von allen Chemikern angenommen wird. Ohne Zuhülfenahme dieser Regel würde z. B. die Synthese des Chlorwasserstoffes, Chlorkaliums, Chlorsilbers etc. aus den Elementen als jene kleinste Menge Chlor ein einfaches Atom ergeben, während allgemein deren zwei in der Molekel angenommen werden. Wenn wir erstere Synthese darstellen durch die Gleichung:

$$H_2 + Cl_2 = HCl + HCl,$$

so ist lediglich die im § 8 angegebene Schlussfolgerung Avogadro's maassgebend, ohne welche obige Definition zu dem Ausdrucke:

$$H + Cl = HCl$$

führen würde. Soll dagegen in der Definition jene kleinste Menge gemeint sein, welche oft oder meistens in chemische Wechselwirkung tritt, so wird die Bestimmung schwankend und willkürlich und führt mindestens sehr häufig ebenfalls zu anderen als den allgemein anerkannten Ergebnissen der Hypothese Avogadro's. Um nur ein einziges Beispiel anzuführen, so giebt es für die Salpetersäure viel mehr Fälle, in welchen nachweislich mindestens die doppelte oder dreifache, als solche, in welchen nur die einfache jetzt allgemein als Molekel betrachtete und durch die Formel HNO_3 dargestellte Quantität in chemische Wechselwirkung tritt. Wenn die gleichzeitige Bildung von Chlorid und Hypochlorit, also zweier verschiedener Chlorverbindungen, aus Chlor und Alkali als Beweis dafür angeführt wird, dass jedes Theilchen Chlor mindestens aus zwei Atomen bestehen müsse, so könnte die gleichzeitige Bildung von Nitrat und Stickoxyd oder Stickoxydul etc. aus Metall und Salpetersäure zu der Folgerung verwendet werden, dass die Salpetersäure in jeder Molekel mehr als ein Atom Stickstoff enthalten müsse. Beide Fälle beweisen eben gar nichts; denn die in Wirkung tretende Menge kann eben so gut aus einem wie aus mehren Theilchen bestehend gedacht werden.

Wenn gleichwohl namhafte Chemiker glaubten anderer Ansicht sein zu dürfen, so rührte das wesentlich daher, dass sich ihrer Erinnerung besonders lebhaft die Ueberlegungen eingeprägt hatten, durch welche sie selbst in der Entwickelung ihrer Ansichten zur Anerkennung der Avogadro'schen Hypothese geführt wurden, und dass sie daher die Gründe für die Annahme der nach dieser Hypothese bestimmten Molekulargewichte verwechselten mit den Betrachtungen und Schlüssen, durch welche die Bestimmung derselben geschieht.

Das Studium der chemischen Umsetzungen ist für die Ermittelung der Molekulargewichte ohne die Hülfe der Hypothese Avogadro's ein mindestens sehr trügerisches und durchaus unzureichendes Mittel, wie schon daraus erhellt, dass zur Darstellung der chemischen Vorgänge lange Jahre hindurch ganz andere als die Avogadro'schen Molekulargewichte allgemein als genügend angesehen wurden; aber es liefert unschätzbare Beiträge zur Bestätigung der aus der Dichte im Gaszustande nach Avogadro's Regel berechneten Molekulargewichte, indem es zeigt, dass bei Annahme derselben die chemischen Umsetzungen meist auf eine höchst einfache Art aufgefasst und dargestellt werden können.

§ 12.

Eine auch nur einigermaassen erschöpfende Darstellung aller der aus zahlreichen chemischen Thatsachen hergeleiteten Gründe, welche für die Richtigkeit der Avogadro'schen Hypothese sprechen und auf deren Einführung in die chemischen Theorien wesentlichen Einfluss geübt haben, würde jedenfalls den uns gebotenen Raum weit überschreiten und kann jetzt um so eher entbehrt werden, als diese Hypothese in fast allen in neuerer Zeit so zahlreich erschienenen Lehrbüchern der Chemie der Darstellung zu Grunde gelegt oder doch eingehend berücksichtigt ist. Es kann sich daher jeder Leser leicht ein Urtheil über die Vortheile bilden, welche dieselbe für die Darstellung chemischer Vorgänge bietet.

Die aus der Betrachtung chemischer Erscheinungen entnommenen Gründe erscheinen, jeder für sich betrachtet, meist nicht von grossem Gewicht. Keiner unter ihnen war für die Annahme der Hypothese entscheidend. Sie überzeugten allmählich durch ihre grosse Zahl und innere Uebereinstimmung. Demgemäss ist auch die Aufnahme der Avogadro'schen Hypothese über die Molekulargrösse nur allmählich erfolgt; dieselbe fand um so mehr Anklang,

je mehr sich die Thatsachen häuften, welche sich aus derselben einfach und ungezwungen erklärten. Es ist eine Folge dieser allmählichen Entwickelung, dass die Chemiker die Avogadro'sche Annahme lange Zeit als eine rein willkürliche betrachtet haben, die man, an und für sich, ebenso gut verwerfen als annehmen könne. Nur durch die hinzutretenden Gründe, welche sich aus den verschiedensten chemischen Reactionen herleiten, haben sie sich für die Anerkennung der Hypothese gewinnen lassen. Es ist aber auch, ganz abgesehen von diesen Gründen, vom rein physikalischen Standpunkte aus, sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, die bekannten Thatsachen ohne die Avogadro'sche Hypothese unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Diese Schwierigkeit bleibt dieselbe, welche Ansicht man auch über das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes haben möge.

§ 13.

Bereits Avogadro, der, wie der grösste Theil seiner Zeitgenossen, noch der Lehre von der Substanzialität der Wärme anhing und demnach die Ausdehnung der Gase aus der zwischen den Wärmehüllen der einzelnen Molekeln wirksamen Abstossung erklärte, zeigte diese Schwierigkeit, indem er a. a. O. p. 58 schrieb: „En effet si l'on supposait que le nombre des molécules dans un volume donné fût différent pour différens gas, il ne serait guère possible de concevoir que la loi qui présideroit à la distance des molécules, pût donner, en tout cas, des rapports aussi simples que les faits que nous venons de citer, nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules."

In der That, geht man von der Ansicht aus, ein Gas bilde ein System von Massentheilchen, durch deren gegenseitige Abstossung das Ausdehnungsbestreben hervorgebracht werde, so erscheinen die empirisch gefundenen Beziehungen zwischen Volumen, Druck und Temperatur, das Boyle'sche oder Mariotte'sche Gesetz und das Gay-Lussac'sche über die Aenderung von Druck oder Volumen mit der Temperatur, nur begreiflich, wenn man Avogadro's Ansicht annimmt, dass bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur alle Gase eine gleiche Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen enthalten. Dagegen bietet die ausser dieser noch einzig mögliche Annahme, eine Gruppe von Gasen enthielte, bei Gleichheit des Druckes und der Temperatur, gerade so viele, eine andere genau doppelt so viele Molekeln, eine dritte genau die dreifache Anzahl etc.

in gleichen Volumen, wie z. B. der Wasserstoff oder irgend ein anderes Gas enthalte, absolut keinen Anhaltspunkt zu erklären, warum grade bei diesen Zahlenverhältnissen das Ausdehnungsbestreben und dessen Aenderungen mit der Temperatur und der Aenderung des Volumens für alle diese Gase das gleiche sei.

Aber es ist nicht nöthig auf diese Verhältnisse näher einzugehen, da die Ansicht nicht haltbar ist, das Ausdehnungsbestreben der Gase werde durch eine zwischen den Molekeln thätige Repulsivkraft hervorgebracht. Es haben nämlich die Schlussfolgerungen der mechanischen Wärmetheorie ergeben*), und die zur Prüfung dieser Theorie und zur Bestimmung der in ihr vorkommenden Constanten angestellten Versuche haben bestätigt, dass bei den Volumänderungen der Gase nur eine kaum merkliche innere Arbeit gethan wird, und zwar eine um so geringere, je näher das Gas dem Zustande eines ideellen permanenten Gases kommt. Die geringe Arbeit aber, welche die Beobachtungen ergeben haben, besteht in der Ueberwindung eines Hindernisses für die Ausdehnung, also einer geringen Anziehung, nicht einer Abstossung der Molekeln unter einander**). Es kann daher die freiwillige Ausdehnung der Gase nicht herrühren von einer wechselseitigen Abstossung der Molekeln.

Vielmehr scheinen die bis jetzt bekannten Thatsachen über das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes nur die Ansicht zuzulassen, auf welche Clausius***), Maxwell†) und andere Forscher eine so umfassende Theorie gegründet haben. Dieselbe geht bekanntlich von der alten, aber seit Anfang dieses Jahrhunderts fast ganz in Vergessenheit gerathenen Hypothese††) aus, welche den

---

*) Clausius, Pogg. Ann. **79**, 392; Gesamm. Abhandl. **1**, 42, 2. Aufl., 46.

) W. Thomson und J. P. Joule, Lond. Phil. Trans. f. 1853, **143, 357, und f. 1854, **144**, 321.

***) In der Abhandl.: „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen," Pogg. Ann. 1857, **100**, 353, und in zahlreichen folgenden Abhandlungen in derselben Zeitschrift; s. a. Clausius, Ueb. d. Wesen der Wärme, Zürich 1857.

†) Phil. Mag. [4] **19**, 20 und 35.

††) Ueber die Geschichte dieser Hypothese s. Gehler's phys. Wörterbuch, **2**, Abth. 2, S. 1049; P. du Bois-Reymond, Pogg. Ann. 1859, **107**, 490; Clausius ibid. 1862, **115**, 2; Th. Graham. ibid. 1863, **120**, 416. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau, 1877, S. 9. Auch Humphry Davy sprach in seinen Elem. of. chem. philos. (gegen Ende des V. Cap. d. I. Div., Collect. Works 1840, vol. IV, p. 67. „It seems possible to account etc.") den jetzt von Clausius vertretenen sehr ähnliche Ansichten über die Formen der Wärmebewegung aus. Auch er unterschied schwingende, rotirende und gradlinig fort-

Uebergang in den gasförmigen Zustand und das Wesen des letzteren bestehen lässt in einer Steigerung der in Form von Wärme den Körpern zugeführten inneren Bewegung bis zu solcher Heftigkeit, dass die einzelnen Molekeln über die Wirkungssphären ihrer Nachbarn hinaus sich bewegen, nun nicht mehr durch die Anziehungen der letzteren zurückgehalten werden und daher mit der einmal erlangten Geschwindigkeit geradlinig den Raum durcheilen, bis sie auf ein Hinderniss stossen, von dem sie abprallen oder festgehalten werden.

§ 14.

Die auf diese Hypothese gegründete Theorie hat man die Theorie der molekularen Stösse*) oder die kinetische Gastheorie genannt. Sie verdankt ihre weit gediehene Entwickelung besonders dem Umstande, dass die aus dem Zusammenhange mit anderen losgelöst sich bewegenden Molekeln von den nur auf geringe Entfernung wirkenden Molekularkräften kaum beeinflusst werden können und daher nur den allgemeinen Gesetzen der Mechanik gehorchen. Da nun diese uns viel genauer bekannt sind, als die schwer zu erforschenden Gesetze, nach denen die Molekularkräfte wirken, so hat man die Vorstellung von der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molekeln vollständig entwickeln und mit der Rechnung bis in die weitesten Consequenzen verfolgen können. Alle Folgerungen, welche die Theorie aus dieser Vorstellung gezogen hat, sind mit der Erfahrung in sehr genauer Uebereinstimmung befunden worden, so dass fast alle Eigenschaften, welche die Stoffe im Gaszustande zeigen, als nothwendige Folgerungen aus jener Grundhypothese erscheinen. Dadurch hat wiederum diese Hypothese einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalten, welcher der Gewissheit mindestens ebenso nahe kommt, wie etwa der, den wir der Undulationstheorie des Lichtes beilegen.

Für die Unterstützung und Begründung der Avogadro'schen Hypothese ist besonders die theoretische Erklärung des Druckes der Gase von Wichtigkeit. Schon eine von Daniel Bernoulli

---

schreitende Bewegung. Seine sinnreichen und scharf durchgeführten Anschauungen unterscheiden sich von den Clausius'schen nur dadurch, dass er, als Anhänger der Newton'schen Emanationstheorie, die geradlinig fortschreitende Bewegung nicht den Gasen, sondern den „ätherischen Substanzen", d. i. dem Lichtaether zuschrieb.

*) Dieser Name ist eine Uebersetzung von Maxwell's „starting molecules"; s. Pogg. Ann. 1865, **125**, 178.

angestellte Betrachtung erklärte den Druck eines Gases als die Wirkung der zahlreichen und heftigen Stösse seiner rasch bewegten Theilchen auf den Körper, welcher den Druck erleidet, und leitete aus dieser Vorstellung das von R. Boyle empirisch gefundene, häufig aber nach Mariotte benannte Gesetz ab, dass der Druck eines Gases seinem Volumen umgekehrt, also seiner Dichtigkeit geradezu proportional ist. Dieselbe Betrachtung ergab aber zugleich, dass dieses Gesetz kein ganz streng gültiges sein könne, und dass die Gase demselben um so weniger gehorchen, je weniger vollständig ihre Theilchen dem Einflusse der Molekularkräfte entzogen sind und je weniger der Raum, den die Molekeln wirklich erfüllen, gegen den ganzen vom Gase eingenommenen Raum vernachlässigt werden kann. Dieser Schluss der Theorie ist durch die genauesten experimentellen Untersuchungen, insbesondere die von V. Regnault*) vollkommen bestätigt worden.

Abgesehen von diesen verhältnissmässig geringen Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze ergiebt die kinetische Gastheorie, dass der Druck eines Gases proportional ist der Masse der in der Raumeinheit enthaltenen Theilchen und dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit, weil mit dieser nicht nur die Heftigkeit, sondern auch die Häufigkeit der Stösse zunimmt. Da das halbe Produkt aus der Masse und dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit als „lebendige Kraft" bezeichnet wird, so lässt sich dies Ergebniss der Theorie auch so ausdrücken, dass der Druck, den das Gas ausübt oder trägt, proportional ist der Summe der gesammten lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der in der Raumeinheit enthaltenen Masse des Gases. Gleichheit des Druckes besteht in Gleichheit der lebendigen Kraft jener Bewegung, proportional deren Aenderungen auch der Druck sich ändert, gleichgültig ob die Aenderung der in der Raumeinheit enthaltenen lebendigen Kraft durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verdichtung der Masse bewirkt wird. Stehen also zwei verschiedene Gase unter gleichem Druck, so hat die in gleichen Raumtheilen derselben enthaltene Masse gleiche lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung. Da nun die Beobachtung ergiebt, dass der Druck jedes Gases proportional seiner Dichtigkeit und der absoluten (von — 273° C. an gezählten) Temperatur ist, so folgt, dass bei gleichbleibender Dichtigkeit, also bei ungeändertem Volumen, der Druck und somit die lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der

---

*) Relation des expériences etc. T. I, Mém. I, 1847.

Theilchen der Temperatur proportional veränderlich ist. Durch eine gleiche Steigerung der Temperatur wird also gleichen, bei gleicher Temperatur abgemessenen Raumtheilen auch verschiedener Gase ein gleicher Zuwachs an lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung mitgetheilt, während der in Form anderer (rotirender, vibrirender u. s. w.) Bewegung übergehende Theil der mitgetheilten lebendigen Kraft, je nach der Natur der Gase, sehr verschieden sein kann.

Bezeichnen wir mit $\mathfrak{M}$ das Molekulargewicht oder vielmehr die Masse einer Molekel und mit u deren Geschwindigkeit, so wird die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in einem bestimmten Raumtheile des Gases enthaltenen Masse dargestellt durch die Summe

$$\Sigma \tfrac{1}{2} \mathfrak{M} u^2,$$

in welchem Ausdrucke das Summenzeichen Σ angiebt, dass die Grösse $\frac{1}{2} \mathfrak{M} u^2$ für jedes Theilchen gebildet, und alle so erhaltenen Grössen summirt werden sollen.

Ist das Gas ein homogenes, so sind alle $\mathfrak{M}$ einander gleich; haben ausserdem alle Theilchen gleiche Geschwindigkeit, so geht die Summe in ein Produkt über:

$$\Sigma \tfrac{1}{2} \mathfrak{M} u^2 = n \,.\, \tfrac{1}{2} \mathfrak{M} u^2,$$

wo n die Anzahl der in dem in Rede stehenden Raume, etwa der Raumeinheit, enthaltenen Molekeln bezeichnet. In Wirklichkeit kommt nun, wie sich theoretisch und experimentell nachweisen lässt, der Fall nicht vor, dass alle u gleich seien; die Theilchen haben vielmehr immer mehr oder weniger verschiedene Geschwindigkeiten. Es lässt sich aber stets eine gewisse Geschwindigkeit $\mathfrak{u}$ angeben, welche der Gleichung

$$\Sigma \tfrac{1}{2} \mathfrak{M} u^2 = n \,.\, \tfrac{1}{2} \mathfrak{M} \mathfrak{u}^2$$

genügt, also so bestimmt ist, dass, wenn sie allen Theilchen gleichförmig zukäme, die lebendige Kraft der ganzen Masse denselben Werth haben würde, den sie in Wirklichkeit hat. Es ist $\mathfrak{u}$ die dem Mittelwerthe $\frac{1}{n} \Sigma \frac{1}{2} \mathfrak{M} u^2$ der lebendigen Kraft eines Theilchens entsprechende Geschwindigkeit.

Die Theorie ergiebt nun, dass zwischen diesem von Clausius*) eingeführten Mittelwerthe der Geschwindigkeit und dem Drucke p des Gases die durch die Gleichung

$$p = \tfrac{1}{3} n \,.\, \mathfrak{M} \mathfrak{u}^2$$

ausgedrückte Beziehung stattfindet.

---

*) Pogg. Ann. **100**, 375; Abhandlungen über Wärmetheorie, 2. Abth., S. 251.

In diesem Ausdrucke ist sowohl die Anzahl n der in der Raumeinheit des Gases enthaltenen Molekeln wie auch die Masse $\mathfrak{M}$ einer solchen Molekel unbekannt. Aber das Produkt dieser beiden unbekannten Grössen ist die in der Raumeinheit enthaltene Masse des Gases, also eine leicht bestimmbare Grösse. Setzt man für diese ihren numerischen Werth ein und ebenso den für p, ausgedrückt nach absolutem Maasse durch die nach Metern gemessene Beschleunigung der Schwere, so ergiebt sich schliesslich für die Geschwindigkeit einer Secunde der Werth in Metern:

$$\mathfrak{u} = 485^m \cdot \sqrt{\frac{1 + \alpha \cdot t}{d}} = 485^m \cdot \sqrt{\frac{T}{d \cdot 273}},$$

wo d die Dichtigkeit des betreffenden Gases, verglichen mit Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur, $\alpha = 0{,}003665$ den Ausdehnungscoefficienten der Gase, t die vom Gefrierpunkte ab gezählte und T die absolute, nach Celsius'schen Graden ausgedrückte Temperatur bezeichnet.

Für den Gefrierpunkt, also für $t = 0$ und $T = 273^0$ hat beispielsweise Clausius so berechnet:

für Sauerstoff $\mathfrak{u}_0 = 461^m$,
„ Stickstoff $\mathfrak{u}_0 = 492^m$,
„ Wasserstoff $\mathfrak{u}_0 = 1844^m$.

§ 15.

Wendet man die oben angegebene Gleichung für den Druck p auf verschiedene unter gleichem Drucke stehende Gase an, so erhält man die Beziehung

$$p = \tfrac{1}{3} n_1 \cdot \mathfrak{M}_1 \cdot \mathfrak{u}_1^2 = \tfrac{1}{3} n_2 \cdot \mathfrak{M}_2 \cdot \mathfrak{u}_2^2 = etc.$$

wo die den verschiedenen Gasen angehörigen Grössen durch verschiedene Indices unterschieden sind. Dieser Ausdruck besagt, dass bei gleichem Drucke die gesammte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in gleichen Räumen enthaltenen Molekeln verschiedener Gase gleich ist.

Nimmt man ferner mit Avogadro an, bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke sei

$$n_1 = n_2 = n_3 = etc.,$$

d. h. es sei die Anzahl der Molekeln in gleichen Räumen aller Gase dieselbe, so folgt:

$$\tfrac{1}{2} m_1 \mathfrak{u}_1^2 = \tfrac{1}{2} m_2 \mathfrak{u}_2^2 = \tfrac{1}{2} m_3 \mathfrak{u}_3^2 = etc.,$$

der Mittelwerth der lebendigen Kraft der einzelnen

Theilchen ist in allen Gasen bei gleicher Temperatur der gleiche. Diesen Satz können wir umgekehrt zur Definition der Temperatur benutzen, indem wir sagen:

Die Temperatur zweier Gase ist gleich, wenn der mittlere Werth der lebendigen Kraft, mit welcher sich die Molekeln geradlinig fortbewegen, in beiden derselbe ist, die mittleren Werthe der Geschwindigkeiten also sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten.

Wollte man nicht die Hypothese Avogadro's, also nicht eine gleiche Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen, z. B. im Wasserstoffe nur halb so viel als im Sauerstoffe annehmen, so würde man auf sehr eigenthümliche Folgerungen geführt werden. Sauerstoff und Wasserstoff würden dann gleiche Temperatur haben, wenn die Molekeln des letzteren eine genau doppelt so grosse lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung als die des Sauerstoffes hätten. Es würde mindestens sehr schwer zu begreifen sein, wodurch auch bei der Mischung der beiden Gase und dem damit nothwendig gegebenen häufigen Zusammenprallen ihrer Molekeln gerade dieses Verhältniss erhalten bliebe, während andererseits die Annahme sehr plausibel ist, das Gleichgewicht der Temperatur bestehe in Gleichheit der lebendigen Kräfte und stelle sich, wenn es nicht schon vorhanden, dadurch her, dass die mit grösserer lebendiger Kraft begabten Molekeln bei den häufigen Zusammenstössen so lange von derselben an die mit geringerer abgeben, bis dieselbe bei allen gleich geworden. Diese Annahme und somit die Annahme einer gleichen Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen, scheint sogar die einzig mögliche zu sein, wenn man gewisse sehr allgemeine Betrachtungen berücksichtigt, welche zuerst J. C. Maxwell*) angestellt und begründet hat, und welche später von L. Boltzmann**) und O. E. Meyer***) erweitert, gegen mögliche Einwürfe vertheidigt und durch neue Beweise gestützt wurden. Diese Betrachtungen sind bestimmt, nach den Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung den endlichen Zustand der Bewegung zu

*) Phil. Mag. [4] 1860, **19**, 22.
" " " 1868, **35**, 185.

) Wien. Akad. Sitz.-Ber., 1868, **58, 517.
" " " " 1871, **63**, 397 u. 679.
" " " " 1872, **66**, 275.

***) Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, mathematische Zusätze, 2. Capitel, S. 259 ff.

ermitteln, welcher in einer sehr grossen Menge von Gasmolekeln nach längerer Zeit schliesslich entreten muss, wenn das Gas, der Einwirkung äusserer Kräfte entrückt, sich selbst überlassen bleibt. In diesem Zustande können die Molekeln nicht alle eine und dieselbe Geschwindigkeit besitzen; vielmehr muss dieselbe durch die in den verschiedensten Richtungen erfolgenden Zusammenstösse sehr verschiedene Werthe annehmen, welche theils grösser, theils kleiner als der oben angegebene Mittelwerth $\mathfrak{u}$ sein werden. Manche dieser Werthe werden häufiger, andere seltener vorkommen. Die Maxwell'sche Betrachtung hat nun den Zweck, die relative Häufigkeit jedes möglichen Werthes der Geschwindigkeit in dem nach sehr vielen Zusammenstössen der Theilchen endlich eintretenden Zustande der Bewegung zu ermitteln. Dieser endliche Gleichgewichtszustand ist dadurch charakterisirt, dass unter allen überhaupt möglichen Zuständen er die grösste Wahrscheinlichkeit hat zu entstehen und, wenn er einmal entstanden ist, sich dauernd zu erhalten. Er lässt sich ermitteln ohne Kenntniss der Gesetze, welche den Zusammenstoss der Molekeln beherrschen, lediglich mit Hülfe sehr allgemeiner Grundsätze der Mechanik, insbesondere des Gesetzes der Erhaltung der Kraft (oder Energie). Vorausgesetzt wird nur, dass beim Zusammenstosse der Theilchen keine lebendige Kraft verloren geht und, dass ausser der sehr kurzen Zeit der Zusammenstösse die Theilchen keinerlei Wirkung auf einander ausüben. Es wird aber berücksichtigt, dass bei mehratomigen, d. h. aus mehren Atomen zusammengesetzten Molekeln die fortschreitende Bewegung der ganzen Molekel ganz oder theilweise in Bewegung der einzelnen Atome und umgekehrt diese in jene umgewandelt werden kann. Ferner lässt sich auch der Fall in Betracht ziehen, dass die Molekeln ungleicher Natur sind, also verschiedenartigen Gasen angehören.

Die auf diesen Grundlagen beruhenden Betrachtungen und Rechnungen haben nun zur numerischen Bestimmung des arithmetischen Mittelwerthes der Geschwindigkeit Ω geführt, welcher bestimmt wird durch die Relation:

$$p = \frac{\pi}{8} n \,.\, \mathfrak{M} \,.\, \Omega^2,$$

also zu dem Clausius'schen Mittelwerthe in dem Verhältnisse steht:

$$\Omega = \mathfrak{u} \,.\, \sqrt{\frac{8}{3 \,.\, \pi}} = 0{,}9213 \,.\, \mathfrak{u} \,.$$

Um diesen Mittelwerth schwanken die wirklich vorkommenden verschiedenen Geschwindigkeiten, nach dem

von Maxwell entdeckten Gesetze, in ähnlicher Weise, wie mit Beobachtungsfehlern behaftete Messungen um den richtigen Werth der zu messenden Grösse zu schwanken pflegen. Hier wie dort gilt das mathematische Gesetz, welches Gauss in der Theorie der Methode der kleinsten Quadrate benutzt hat. Grosse Abweichungen vom Mittel sind selten, kleine häufiger, so dass die Vorstellung, alle Geschwindigkeiten seien fast gleich, von der Wahrheit nicht sehr weit abweicht.

Mit Hülfe dieses Maxwell'schen Gesetzes lässt sich die relative Häufigkeit jedes beliebigen unter den vielen möglichen Werthen der Molekulargeschwindigkeit berechnen, und damit ist auch die relative Häufigkeit jedes bestimmten Werthes der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung gegeben. Diese Berechnung ergiebt nun, dass in einem Gemische mehrer Gase die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Werthes der lebendigen Kraft für die Molekeln des einen Gases genau so gross ist wie für die jedes anderen. Darnach hat die oben besprochene, a priori zulässig erscheinende Annahme, es könnten in einem Gemische verschiedener Gase die Molekeln des einen eine im Durchschnitt doppelt, dreifach oder nur halb, drittel so grosse lebendige Kraft besitzen als die des anderen, durchaus keine Wahrscheinlichkeit für sich. Mithin muss bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur die Anzahl der Molekeln in gleichen Räumen verschiedener Gase nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung als gleich angenommen werden. Dadurch erhält die Avogadro'sche Hypothese die gleiche hohe Wahrscheinlichkeit, welche auch der kinetischen Gastheorie zukommt. Ja, die Avogadro'sche Hypothese dürfte unentbehrlich bleiben, welche Ansicht man auch über das Wesen des Gaszustandes haben möge.

Gegen diese Hypothese aber sind noch niemals erhebliche Gründe geltend gemacht worden. Wenn überhaupt eine Discussion stattgefunden hat, so ist sie nur darüber geführt worden, ob die Annahme der Hypothese zweckmässig sei oder nicht*), als nachweislich irrig dürfte sie kaum bezeichnet worden sein.

Da nur sie den physikalischen wie den chemischen Theorien Gleichförmigkeit und innere Uebereinstimmung gewährt, so konnte auf dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft ihre Annahme

*) S. z. B. Berzelius, Lehrb. 5. Aufl., 1, 62.

nicht mehr verweigert werden*), und sie ist denn auch jetzt allgemein erfolgt.

§ 16.

Auf Grund dieser Hypothese nun, dass gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, können wir zwar nicht die absolute, wohl aber die relative Grösse der Molekulargewichte aller Stoffe angeben, deren Dichte im gasförmigen Zustande gemessen worden ist. Die Molekulargewichte sind proportional den Dichtigkeiten.

Da das Wasserstoffgas die geringste Dichte, folglich auch das kleinste Molekulargewicht hat, so wählt man zweckmässig dieses zum Maasse der übrigen. Demgemäss sind die Chemiker, welche die angegebene Hypothese angenommen haben, übereingekommen, das Gewicht der Wasserstoffmolekel, die nach den Betrachtungen in § 8 mindestens zwei Atome enthält, gleich dem doppelten Atomgewichte des Wasserstoffes, also $= 2$ zu setzen.

Da Avogadro die Molekel und nicht das Atom des Wasserstoffes der Einheit gleich annahm, sind die jetzt gebräuchlichen Zahlenwerthe der Molekulargewichte doppelt so gross als die von ihm aufgestellten**).

Das Molekulargewicht jedes anderen Gases lässt sich nun leicht ermitteln, sobald dessen Dichtigkeit bekannt ist, der ja nach der Hypothese das Molekulargewicht proportional sein soll. Ist d die auf Luft bezogene Dichte des Gases, dessen Molekulargewicht $\mathfrak{M}$ gesucht wird, so haben wir, da die Dichte des Wasserstoffes gegen Luft $= 0,06926$ ist***), und dessen Molekulargewicht $\mathfrak{H} = 2$ angenommen wurde:

$$\mathfrak{M} : \mathfrak{H} = \mathfrak{M} : 2 = d : 0,06926,$$

folglich

$$\mathfrak{M} = \frac{2 \, . \, d}{0,06926} = 28,877 \, . \, d.$$

*) Vergl. auch Ampère a. a. O. p. 47.

**) In neuerer Zeit haben einzelne Autoren angefangen, sich wieder der von Avogadro gebrauchten Zahlenwerthe zu bedienen, also als Molekulargewichte die Zahlen zu betrachten, welche man erhält, indem man die Dichtigkeiten der Gase, statt auf die der Luft, auf die des Wasserstoffes als Einheit bezieht. So lange man aber das Atom des letzteren $H = 1$ und nicht, wie Avogadro that, $H = 0,5$ setzt, ist dieses ganz zwecklos und unpassend, da danach das Molekulargewicht nicht mehr die Summe der Gewichte aller in der Molekel enthaltenen Atome darstellt.

***) Vergl. Regnault, Relation des expériences etc. T. I, 1847, p. 143.

Da es zweifelhaft erscheinen kann, ob die Dichtigkeit des Wasserstoffes mit derselben Genauigkeit und Sicherheit bestimmt sei, wie die dichterer Gase, z. B. des Sauerstoffes, so hat man noch den etwas abweichenden Weg eingeschlagen, zunächst das Verhältniss des gesuchten Molekulargewichtes zu dem des Sauerstoffes zu ermitteln und das Ergebniss mit Hülfe der stöchiometrischen Zahlen auf Wasserstoff als Einheit umzurechnen*). Die Dichte des Sauerstoffes, bezogen auf die der Luft, ist nach Regnault**) = *1,10563;* bezeichnen wir sein Molekulargewicht mit $\mathfrak{O}$, so folgt:

$$\mathfrak{M} : \mathfrak{O} = d : 1{,}10563,$$

mithin

$$\mathfrak{M} = \frac{\mathfrak{O} \,.\, d}{1{,}10563}.$$

Nach Avogadro's in § 8 angeführter Betrachtung über die Zusammensetzung des Wassers enthält die Molekel dieser Verbindung eine halbe Molekel Sauerstoff und eine ganze Molekel Wasserstoff. Nach den stöchiometrischen Bestimmungen von Dumas***) sowohl, wie nach denen von Stas†) kommen aber auf 2 Gewichtstheile (d. i. 1 Mol.) Wasserstoff im Wasser 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff. Daraus folgt

$$\mathfrak{O} : \mathfrak{H} = 31{,}92 : 2 \text{ oder } \mathfrak{O} = 31{,}92,$$

mithin:

$$\mathfrak{M} = \frac{31{,}92 \,.\, d}{1{,}10563} = 28{,}864 \,.\, d,$$

also sehr nahe übereinstimmend mit der obigen Zahl. Zur Berechnung der Molekulargewichte werden wir in der Folge das Mittel aus beiden benutzen, indem wir $\mathfrak{M} = 28{,}87 \,.\, d$ setzen.

§ 17.

Die so erhaltenen Molekulargewichte müssen ganze rationale Vielfache des Atomgewichtes oder dieses selbst

*) Bödeker, Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichtigkeit und spec. Wärme der Gase. Göttingen, 1857. B. wählt die Einheit halb so gross, als hier geschehen, also gleich der Avogadro'schen und stellt die analog berechneten Zahlen dar als die in Decigrammen ausgedrückten Gewichte von 1119,05 CC. der verschiedenen Gase. Es ist dies aber eine unnöthige Complication, da die aus obiger Relation berechneten Zahlen ganz unabhängig sind von jeder Einheit des Maasses und Gewichtes.

**) Regnault, a. a. O. p. 143.

***) Compt. rend. 1842, **14**, 537; Ann. chim. phys. [3] 1843, **8**, 200.

†) S. dessen Nouvelles Recherches sur le lois des proportions chimiques etc. Bruxelles 1865, p. 24.

darstellen, da die Molekel aus einer endlichen Anzahl ganzer Atome bestehen muss und keine Bruchtheile der für uns untheilbaren Atome enthalten kann.

Nun kennen wir zwar zunächst nicht das Atomgewicht der Elemente, sondern nur ihr Verbindungsgewicht oder ihre stöchiometrische Quantität, d. h. die Quantität, in welcher sich das betreffende Element mit der bestimmten zur Einheit genommenen Quantität eines anderen Elementes verbindet. Diese stöchiometrische Quantität muss aber ebenfalls dem Atomgewichte gleich oder ein rationales Vielfache oder endlich ein rationaler Bruchtheil desselben sein, da sich die Elemente nur nach ganzen Atomen verbinden. Es folgt hieraus, dass das Molekulargewicht und das Verbindungsgewicht entweder einander gleich sein oder in einem einfachen rationalen Verhältnisse zu einander stehen müssen.

Ist keines von beiden der Fall, so liegt zunächst die Möglichkeit vor, dass entweder die Gasdichte oder das Verbindungsgewicht oder beide unrichtig bestimmt seien. In den meisten Fällen ist die Sicherheit der stöchiometrischen Bestimmung grösser als die in der Messung der Gasdichte zu erreichende. Hat man Grund dies anzunehmen, so setzt man das Molekulargewicht gleich demjenigen Vielfachen des Verbindungsgewichtes, dem der aus der Dichte berechnete Werth angenähert gleich ist.

So ist z. B. nach einer älteren Bestimmung von Regnault die Dichte des Chlorgases, bezogen auf die der atmosphärischen Luft als Einheit, gleich 2,440. Durch Multiplication dieser Zahl mit dem oben angegebenen Coefficienten *28,87* erhalten wir für das Molekulargewicht des Chlores daraus den Werth *70,44*. Nun ist aber nach den sehr genauen analytischen Bestimmungen von Stas das chemische Mischungsgewicht des Chlores = *35,37*, das des Wasserstoffes = *1* gesetzt. Das Doppelte dieses Werthes = *70,74* kommt dem aus der Dichte berechneten Werthe des Molekulargewichtes sehr nahe und wurde daher, da die analytische Bestimmung in diesem Falle eine unzweifelhaft viel grössere Genauigkeit und Sicherheit bietet, als die Messung der Dichte, als das wirkliche relative Gewicht der Molekel angesehen, schon bevor E. Ludwig*) die Dichte des Chlorgases bei 200° C. zu 2,450 bestimmte, welche Zahl das Molekulargewicht = *70,73*, also völlig übereinstimmend mit der stöchiometrischen Zahl ergiebt.

*) Berichte der deutschen chem. Ges., 1868, 1, 232.

Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen dem aus der Dichtigkeit berechneten Werthe des Molekulargewichtes und der stöchiometrischen Quantität kann aber auch auf einem anderen Grunde als der Ungenauigkeit unserer Messungen beruhen. Es hat nämlich das in § 5 angegebene, von Gay-Lussac entdeckte Naturgesetz, das die in chemische Wechselwirkung tretenden Gasmassen entweder gleiche oder in einfachem rationalen Verhältnisse stehende Volumina erfüllen, keine ganz unbedingte Geltung. Es gilt streng nur innerhalb gewisser für jede Gasart besonderer Grenzen des Druckes und der Temperatur. Es geht dieses schon aus der Beobachtung hervor, dass verschiedene Gase in nicht ganz gleicher Weise durch Veränderungen des Druckes und der Temperatur ihre Raumerfüllung verändern. Das Boyle'sche Gesetz, nach welchem das Volumen jeder Gasmasse dem Drucke umgekehrt, und das Gay-Lussac'sche, nach welchem es der absoluten Temperatur geradezu proportional ist, haben nur als Annäherungen Gültigkeit. Die Coefficienten, welche die Aenderungen des Volumens durch Aenderungen des Druckes und der Temperatur ausdrücken, sind nicht ganz unabhängig von der absoluten Höhe des Druckes und der Temperatur und von der stofflichen Natur der Gase. Es folgt hieraus, dass gleiche Raumtheile verschiedener Gase nicht unter allen Umständen genau gleich viel Molekeln enthalten können, dass also die Berechnung des Molekulargewichtes aus der Gasdichte, welche auf dieser Voraussetzung beruht, nur unter ganz bestimmten Bedingungen ein völlig genaues Ergebniss liefern kann. Demnach ist man ziemlich ausnahmslos genöthigt, die aus der Gasdichte berechneten Molekulargewichte nach der stöchiometrischen Zahl zu berichtigen. Die Nothwendigkeit dieser Berichtigung bringt den Vortheil mit sich, eine sehr grosse Genauigkeit in den zur Ermittelung des Molekulargewichtes ausgeführten Messungen der Dichtigkeit überflüssig zu machen. Schon eine nur angenäherte Bestimmung der Dichte genügt zur Berechnung des Molekulargewichtes, sobald das Verbindungsgewicht genau bekannt ist.

Es ist zwar selbstverständlich, jedoch einer ausdrücklichen Bemerkung nicht unwerth, dass die angegebene Art der Berechnung des Molekulargewichtes nur auf homogene Gase anwendbar ist. Für Gasgemische würde man nach derselben nur den Durchschnittswerth der heterogenen im Gemische vorhandenen Molekeln erhalten*).

---

*) Vergl. § 31.

darstellen, da die Molekel ...
Atome bestehen muss und ke...
baren Atome enthalten kann.

Nun kennen wir zwar ...
Elemente, sondern nur ihr ...
metrische Quantität, d. h. ...
betreffende Element mit de...
Quantität eines anderen El...
Quantität muss aber eben...
rationales Vielfache oder ...
sein, da sich die Eleme...
Es folgt hieraus, dass d...
gewicht entweder ein...
rationalen Verhältnisse ...

Ist keines von b...
keit vor, dass entwed...
oder beide unrichtig ...
die Sicherheit der st...
der Messung der G...
anzunehmen, so se...
Vielfachen des V...
berechnete Wert...

So ist z. ...
die Dichte des ...
Luft als Einhe...
mit dem oben ...
Molekulargew...
aber nach d...
das chemisc...
Wasserstoff...
kommt den ...
gewichtes ...
mung in ...
und Siche...
relative ...
die Dich...
Zahl da...
mit de...

... für eine geringe Zahl
... bei sehr hohen Tem-
... experimentellen Hülfs-
... uns den Dienst ver-
...en Elemente ist entweder
... sehr hoher Temperatur
... diese Elemente sämmtlich
...mentell gefundenen Dichtig-
... genannten Beobachtern bei
...mperaturen bestimmt wurden.
... d, also das unmittelbar aus
...unter $\mathfrak{M}$ das nach den stöchio-
...largewicht angegeben. Letzteres
...'s*) mit gothischem, den latei-
...nden Buchstaben bezeichnet. Die
...rlich'schen Beobachtungen sind
... Angaben berechnet.

...	...	IV	V	VI
	Beob.	t	$28,87 \,.\, d$	$\mathfrak{M}$
	Rg	0°C	2	$\mathfrak{H}$ = 2
		0°	28,04	$\mathfrak{N}$ = 28,02
		0°	31,92	$\mathfrak{O}$ = 31,92
	VM	ca.1400°	62,7	$\mathfrak{S}$ = 63,96
	DT	940°	64,6	=
		746°	64,4	=
	Ds	524°	191,1	$\mathfrak{S}'$ = 191,88
	M	508°	199,2	=
	VM	620°	70,45	$\mathfrak{Cl}$ = 70,74
	L	200°	70,73	=
	DT	940°	113,7	$\mathfrak{Cd}$ = 111,7
		940°	129,9	$\mathfrak{P}$ = 123,84
	M	515°	132,2	=
	Ds	500°	125,6	=
	M	100°	159,9	$\mathfrak{Br}$ = 159,52
	J	228°	159,4	=
	DT	1420°	161,1	$\mathfrak{Se}$ = 157,74
6,81	VM	ca.1400°	196,3	$\mathfrak{Hg}$ = 199,8
6,98	Ds	446°	201,5	=

... Sunto di un corso di filosofia chimica, Pisa 1858,
...nikelt 1858).

I	II Dichte d	III Beob.	IV t	V $28,87 . d$	VI M
…ecksilber . . .	6,86	VM	440°	198,1	Hg = 199,8
„ . . .	7,03	M	424°	203,0	„ = „
…d	8,72	DT	940°	251,7	J = 253,06
. . . . . .	8,70	„	447°	251,2	„ = „
. . . . . .	8,72	Ds	185°	251,7	„ = „
Tellur	9,00	DT	1440°	259,8	Te = 252,6
„	9,08	„	1390°	262,1	„ = „
Arsen	10,65	M	644—668°	307,4	As = 299,6
„	10,2	DT	746°	294,5	„ = „

In III bedeutet Rg Regnault, 1847; Ds Dumas, 1826 und 1832: M Mitscherlich, 1833; DT Deville und Troost, 1859 und 1863; LE Ludwig, 1868; VM Victor Meyer, 1879; J. H. Jahn, 1882.

Was in dieser Tafel sehr auffallen muss, ist zunächst das Verhalten des Schwefels, für den die Beobachtungen, je nach der Temperatur, bei welcher sie angestellt wurden, zwei verschiedene Molekulargewichte ergaben. Der bei Temperaturen über 800° C. bestimmte Werth desselben beträgt nur ein Drittel des von Dumas bei 524° und von Mitscherlich bei 508° gefundenen. Es ist S' = 3 . S; d. h. (die Richtigkeit beider Beobachtungen vorausgesetzt) die bei etwa 500° bestehende Molekel des Schwefels zerfällt in drei Theile, sobald sie bedeutend über diese Temperatur hinaus erhitzt wird. Diese Molekel erscheint also als eine verhältnissmässig leicht veränderliche Grösse. Ob der Zerfall derselben plötzlich bei einer bestimmten Temperatur oder allmählich geschieht, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Zwar hat Bineau*) Beobachtungen veröffentlicht, nach welchen der Schwefeldampf zwischen 700 und 1200° C. nachstehende Dichtigkeiten besitzt:

Temperatur	714°	727°	731°	743°	im Mittel
Dichte	2,8	2,7	2,6	2,8	2,7
Temperatur	834°	851°	963°	1082°	1162°
Dichte	2,4	2,6	2,4	2,1	2,3

Aber die von ihm angewandte Beobachtungsmethode ist sehr unzuverlässig**); ihre Ergebnisse also zweifelhaft. Indessen dürfen

*) Compt. rend. 1859, **49**, 799; Lieb. Ann. 1860, **114**, 383.

) Vergl. die Kritik von H. Sainte-Claire Deville und Troost; Ann. chim. phys. [3] 1860, **58, 299.

wir nach von Deville und Troost am Selen gemachten Beobachtungen vermuthen, dass die von Bineau für den Schwefel gefundenen Zahlen nicht allzuweit von der Wahrheit abweichen werden. Es zeigt sich nämlich auch die Dichte des Selendampfes, verglichen mit der der Luft von gleicher Temperatur und gleichem Drucke, veränderlich; sie nimmt ab bei steigender Temperatur. Bei 1420° giebt sie das Molekulargewicht 161, welches der stöchiometrischen Quantität 157,7 schon sehr nahe kommt, so dass bei dieser Temperatur der Selendampf wesentlich aus Molekeln vom Gewichte **Se** = *157,7* zu bestehen scheint, denen aber eine gewisse Menge von grösseren Molekeln beigemischt ist. Bei der etwas niedrigeren Temperatur 940° müssen wir die Anzahl derselben erheblich grösser, bei 746° aber noch grösser annehmen; denn die bei diesen Temperaturen beobachteten Dichtigkeiten geben für das Molekulargewicht Werthe, welche keiner stöchiometrischen Quantität so nahe kommen, dass man diese für jene setzen könnte.

Aehnliches gilt vom Chlor, Brom und Jod, für deren Molekulargewichte sich nur unterhalb bestimmter Temperaturgrenzen die in der Tafel angeführten, bei höheren Wärmegraden aber kleinere, keiner stöchiometrischen Quantität genau entsprechende Werthe ergeben, auf welche wir später zurückkommen werden.

Bei gewissen Temperaturen versagt uns daher die Regel Avogadro's für die Bestimmung der Molekulargewichte dieser Elemente den Dienst. Sie ist nur da anwendbar, wo die Dichte des Dampfes, verglichen mit der Dichte der Luft oder eines anderen Gases, nicht mit der Temperatur variabel oder doch innerhalb eines grösseren Temperaturintervalles constant ist. (Vergl. weiter unten § 28 bis 34, sowie Abschnitt XII.)

Es geht schon aus dieser einen Bemerkung hervor, wie fehlerhaft der öfter gemachte Versuch war, den der Voraussetzung nach unveränderlichen Atomgewichten Werthe zu geben, welche den hier angegebenen Molekulargewichten proportional waren, also die Dichte im Gas- oder Dampfzustande unmittelbar zum Maasse des Atomgewichtes, statt, wie es Avogadro verlangte, nur des Molekulargewichtes zu machen.

§ 19.

Nur mittelbar kann die Avogadro'sche Hypothese auch zu einer, freilich nicht unbedingt sicheren, Bestimmung des Atomgewichtes benutzt werden. Es gründet sich diese Möglichkeit auf

die Erwägung, dass, zufolge der Atomtheorie, keine Molekel Bruchtheile von Atomen enthalten kann. Zur Ausführung dieser Bestimmung genügt in der Regel nicht die Kenntniss des Molekulargewichtes des Elementes im isolirten Zustande; es muss vielmehr auch noch das Molekulargewicht einer oder mehrer seiner Verbindungen bekannt sein. Dieses aber ist nach **Avogadro's** Hypothese ebenfalls leicht zu ermitteln; denn diese beschränkt sich wie schon in § 6 angegeben, nicht auf die bisher unzerlegten Elemente, sondern erstreckt sich auch auf alle Verbindungen derselben, welche im gasförmigen Zustande erhalten werden können. Jede gasförmige Verbindung enthält nach dieser Hypothese im gleichen Raume genau so viele Molekeln, wie jeder der gasförmigen Elementarstoffe. Wir erhalten folglich die relativen Molekulargewichte der Verbindungen ebenfalls durch multipliciren ihrer auf atmosphärische Luft bezogenen Dichte im Gaszustande mit dem Coefficienten *28,87*. Die so erhaltenen Werthe müssen auch hier in rationalem Verhältnisse zu den chemischen Verbindungsgewichten stehen und können daher mit Hülfe der letzteren corrigirt werden.

Die Dichte des Chlorwasserstoffgases z. B. ist nach **Biot** und **Arago** 1,247, woraus das Molekulargewicht zu $28,87 \times 1,247 = 36,00$ sich ergiebt, nahe übereinkommend mit der Summe der analytisch gefundenen Verbindungsgewichte der Bestandtheile: nämlich auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 35,37 Gewichtstheile Chlor. Das corrigirte Molekulargewicht ist folglich $= 36,37$.

Die Dichte des Wasserdampfes ist nach **Regnault** bei 100° C. 0,623 von der der Luft, mithin das Molekulargewicht $= 28,87 \times 0,623 = 17,99$. Mit einem Theile Wasserstoff verbinden sich zu Wasser aber 7,98 Theile Sauerstoff. Die Summe $1 + 7,98 = 8,98$ ist nahezu die Hälfte des aus der Dichte berechneten Molekulargewichtes, folglich ist dessen stöchiometrisch berichtigter Werth $2 \times 8,98 = 17,96$; und in diesem Molekulargewichte sind 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten.

Kaum weniger einfach gestaltet sich die Rechnung, wenn die Verbindung keinen Wasserstoff enthält. Für das aus aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Anhydrid der schwefligen Säure z. B. fand **Berzelius** die Dichtigkeit 2,247, woraus sich das Molekulargewicht zu $28,87 \times 2,247 = 64,87$ ergiebt. In 64,87 Gewichtsth. dieser Verbindung sind aber, den stöchiometrischen Untersuchungen zufolge, enthalten 32,40 Gewichtsth. Sauerstoff und 32,47 Gewichtsth. Schwefel. Die Verbindungsgewichte dieser beiden Elemente, d. h. die Quantitäten derselben, welche sich mit 1 Gewichtsth. Wasser-

stoff verbinden, sind für Sauerstoff *7,98*, für Schwefel *15,99*. Zu diesen Gewichten sollten jene Quantitäten in einem rationalen Verhältnisse stehen, was sie genau nicht thuen. Es kommen aber die Vielfachen $4 \times 7,98 = 31,92$ und $2 \times 15,99 = 31,98$ jenen im nicht corrigirten Molekulargewichte enthaltenen Quantitäten *32,40* und *32,47* so nahe, dass wir sie unbedenklich für diess setzen und das Molekulargewicht des Schwefligsäureanhydrides zu $31,92 + 31,98 = 63,90$ statt *64,87* annehmen dürfen.

§ 20.

Die stöchiometrischen Zahlen dienen aber nicht nur zur Berichtigung der aus der beobachteten Dichtigkeit berechneten Molekulargewichte, sondern sie erlauben sogar unter Umständen, diese auch da zu berechnen, wo die Dichtigkeit nicht unmittelbar beobachtet wurde. Es ist dazu nur erforderlich, dass beobachtet worden sei, wie viel Raumtheile des einen oder anderen Bestandtheiles in einen Raumtheil der gasförmigen Verbindung eingehen, oder wie viel Raumtheile dieses oder jenes Zersetzungsproduktes aus einem solchen erhalten werden können.

Die Dichtigkeiten z. B. des Selenwasserstoffes und des Tellurwasserstoffes sind nicht unmittelbar bestimmt worden. Wir wissen aber aus Versuchen von Bineau*), dass beide Gase, mit gewissen Metallen in Berührung gebracht, an diese alles Selen und Tellur abgeben unter Zurücklassung eines dem ihren gleichen Volumens Wasserstoff. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass jedes Theilchen Selenwasserstoff und jedes Theilchen Tellurwasserstoff genau so viel Wasserstoff enthält, wie in einem Theilchen Wasserstoff im freien Zustande enthalten ist, und das sind, wie wir oben (§ 8) gesehen haben, zwei Atome. Da nun die stöchiometrischen Bestimmungen ergeben, dass auf einen Gewichtstheil Wasserstoff im Selenwasserstoff 39,43 Gewichtstheile Selen und im Tellurwasserstoff 63 Gewichtstheile Tellur kommen, so folgt, dass in den Molekulargewichten dieser Verbindungen das Doppelte dieser Quantitäten enthalten ist, dass also die Molekel des Selenwasserstoffes besteht aus 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 78,87 Gewichtstheilen Selen, die des Tellurwasserstoffes aus 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 126 Gewichtstheilen Tellur. Die Molekulargewichte dieser Verbindungen sind also $2 + 78,87 = 80,87$ und $2 + 126 = 128$, woraus sich rückwärts

---

*) s. Gmelin's Handb. d. Chemie, 5. Aufl., **1**, 684, **2**, 804.

auch die Dichtigkeiten berechnen lassen, und zwar für Selenwasserstoff $d = \frac{80,87}{28,87} = 2,80$ und für Tellurwasserstoff $d = \frac{128}{28,87} = 4,43$, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Ebenso lässt sich Molekulargewicht und Dichtigkeit des Bromwasserstoffes herleiten aus den beiden Beobachtungen, dass dieses Gas auf einen Gewichtstheil Wasserstoff 79,76 Gewichtstheile Brom enthält, und dass es, wenn ihm das Brom durch Metalle oder andere Stoffe entzogen wird, genau sein halbes Volumen Wasserstoff zurücklässt*). Hieraus folgt, dass die Molekel Bromwasserstoff eine halbe Molekel, d. i. ein Atom Wasserstoff, und ausserdem 79,76 Gewichtstheile Brom enthält.

§ 21.

Aus den wie angegeben unmittelbar oder mittelbar bestimmten und stöchiometrisch corrigirten Molekulargewichten der Verbindungen lassen sich nun auch Schlüsse auf die Atomgewichte der Bestandtheile ziehen. Da wir als Atom diejenige Grösse bezeichnen, welche bei den chemischen Zersetzungen nicht weiter zerlegt wird, so folgt, dass keine Molekel einer Verbindung Bruchtheile von Atomen enthalten kann. Mithin muss jede Quantität eines Elementes, die in dem Molekulargewichte einer seiner Verbindungen gefunden wird, mindestens *ein*, sie *kann* auch zwei oder mehr Atomgewichte ausmachen. Sie kann aber nur entweder dem Atomgewichte selbst oder einem ganzen Vielfachen desselben gleich sein, niemals aber Bruchtheile eines Atomes darstellen oder enthalten. Folglich ist, wenn Q die in der Molekel enthaltene Quantität, A das Atomgewicht bezeichnet,

$$Q = n \,.\, A \text{ und } A = \frac{1}{n} \,.\, Q\,,$$

wo der unbekannte Faktor n nur eine ganze Zahl, also nur $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ u. s. w. sein kann. Für $n = 1$ wird $A = Q$, und dies ist der Maximalwerth, den wir für das Atomgewicht annehmen dürfen.

Mit dieser Betrachtung ist zwar das Atomgewicht noch nicht bestimmt, aber es ist damit ein nicht unwichtiger Schritt zu seiner Bestimmung gethan, da eine Anzahl der von vornherein für das Atomgewicht möglich erscheinenden Werthe ausgeschlossen wird.

---

*) Balard, Ann. chim. phys. 1826, **32**, 350.

So ergiebt sich z. B. das Molekulargewicht des Chlorsiliciums aus der Dampfdichte (5,94) nach der stöchiometrischen Berichtigung zu *169,5*, bestehend aus 28 Theilen Silicium und 141,5 Theilen Chlor. Demnach kann das Atomgewicht des Siliciums nur einen der nachstehenden Werthe haben:

$$Si = 28 \text{ oder } \frac{28}{2} = 14, \text{ oder } \frac{28}{3} = 9{,}33 \text{ oder } \frac{28}{4} = 7 \text{ u. s. w.}$$

Es ist dagegen der früher angenommene Werth $Si = 21$ ausgeschlossen, weil die Molekel des Chlorides sonst $^4/_3$ Atom enthalten würde. Ob aber nun das Atomgewicht 28, oder 14 u. s. w. sei, ist zunächst nicht zu entscheiden.

Die Auswahl der für das Atomgewicht möglichen Werthe lässt sich aber noch weiter einschränken, sobald man verschiedene Verbindungen desselben Elementes vergleichen kann.

So ergiebt sich sofort, dass die in der Molekel des Chlorsiliciums enthaltene Chlormenge *141,5* aus mehr als einem Atom bestehen muss, da es Verbindungen giebt, welche weniger Chlor enthalten.

Das Molekulargewicht des flüssigen Chlorphosphors z. B. ist = *138* mit 106,1 Thl. Chlor, das des Quecksilber-Sublimates = *270,5* mit 70,74 Th. Chlor und das der Salzsäure = *36,37* mit 35,37 Th. Chlor. Es verhalten sich aber diese Quantitäten Chlor wie *4 : 3 : 2 : 1*, d. h. es ist

$$141{,}5 = 4 \,.\, 35{,}37\,;\; 106{,}1 = 3 \,.\, 35{,}37\,;\; 70{,}74 = 2 \,.\, 35{,}37.$$

Für das Atomgewicht des Chlores bleibt uns jetzt nur noch die Wahl zwischen der Zahl *35,37* oder der Hälfte, einem Drittel, Viertel, Fünftel etc. dieses Werthes.

Da sich aber unter den zahlreichen Verbindungen des Chlores, deren Dichtigkeit im Gaszustande bestimmt wurde, deren Molekulargewicht sich also berechnen lässt, bis jetzt keine einzige findet*), welche weniger als 35,37 Th. Chlor in der Molekel, d. h. im Gaszustande weniger als ein gleicher Raumtheil Salzsäuregas enthielte, da vielmehr alle diese Verbindungen entweder diese selbe Quantität oder ganze Vielfache derselben enthalten, so wird es sehr wahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Chlores $Cl = 35{,}37$ und nicht etwa gleich der Hälfte, einem Drittel oder einem anderen Bruchtheile dieser Quantität zu setzen sei. Bewiesen ist aber die Richtigkeit dieser Annahme des Atomgewichtes damit keineswegs.

*) Die nur scheinbare Ausnahme, die der Salmiak und analoge Verbindungen bilden, wird weiter unten besprochen werden; s. §§ 30 u. 31.

§ 22.

Wäre oder würde uns auch nur eine einzige gasförmige Verbindung bekannt, welche im gleichen Volumen nur halb so viel Chlor oder Wasserstoff enthielte, wie das Chlorwasserstoffgas*), so würde es nothwendig sein, die Atomgewichte nur halb so gross, als eben geschehen, anzunehmen, mithin zu setzen:

$$H = 0{,}5 \text{ und } Cl = 17{,}685$$

und

$$\mathbf{H} = H_4 = 2 \text{ und } \mathbf{Cl} = Cl_4 = 70{,}74$$

oder, wenn man das Atomgewicht des Wasserstoffes wieder durch die Einheit auszudrücken für gut fände,

$$H = 1 \text{ und } Cl = 35{,}37$$

$$\mathbf{H} = H_4 = 4 \text{ und } \mathbf{Cl} = Cl_4 = 141{,}48.$$

Für das Wasserstoffgas würde dies hinauskommen auf die Ansicht Ampère's, der in einer Molekel (bei ihm „particule") vier einzelne Atome („molécules") annahm, die geringste Zahl, welche nach ihm überhaupt in einer Molekel anzunehmen sei. Zu dieser Annahme von mindestens 4 Atomen veranlasste ihn die Hoffnung, auf dem von ihm eingeschlagenen Wege zur Kenntniss der von Haüy angenommenen krystallographischen Elemente, der sogenannten molécules intégrantes, gelangen zu können. Er dachte sich die vier Atome wie die Ecken eines Tetraëders gruppirt und betrachtete den so begrenzten tetraëdrischen Raum als die gesuchte molécule intégrante. Es hat aber diese Betrachtung bisher keinerlei Früchte getragen und erscheint daher nicht gerechtfertigt. Vielmehr scheinen alle bekannten Thatsachen zu erweisen, dass die Molekel des freien Wasserstoffes nie weiter als in zwei Hälften getheilt wird, folglich die halbe Molekel als ein Atom, die Molekel als eine Verbindung von zwei Atomen betrachtet werden muss.

Ebensowenig hat sich die von Ampère über das Chlor ausgesprochene Ansicht bestätigt, in dessen Molekel er, veranlasst durch die Versuche H. Davy's über das sogenannte Euchloringas, acht einfache Atome annahm.

Zu den seinen ähnlichen Annahmen sind wir dagegen bei Phosphor und Arsen genöthigt, für welche wir wenigstens vier Atome in der Molekel annehmen müssen, weil es Verbindungen giebt, welche im Gaszustande im gleichen Raume nur den vierten Theil von der Quantität enthalten, welche sich in einem Raumtheile des Gases der unverbundenen Elemente findet.

---

*) was einige Autoren für den Salmiak angenommen haben. S. u. §§ 30, 31.

In den bisher betrachteten Fällen ergab sich als wahrscheinlichster Werth des Atomgewichtes die geringste Quantität eines Elementes, welche in dem Molekulargewichte irgend einer seiner Verbindungen vorkommt. Es erhellt daraus, dass für die Bestimmung des Atomgewichtes die Kenntniss des Molekulargewichtes besonders derjenigen Verbindungen von Wichtigkeit ist, welche dem Volumen nach am wenigsten von dem betreffenden Elemente enthalten, in welchen also dieses mit der geringsten Dichtigkeit auftritt. In manchen Fällen lässt sich aber das Atomgewicht auch aus solchen Verbindungen ableiten, welche unzweifelhaft mehr als ein einfaches Atom in der Molekel enthalten. Der Maximalwerth für das Atomgewicht des Fluors ergiebt sich z. B. aus dem Molekulargewichte *34,03* des Fluormethyls, in welchem 19,06 Gewichtstheile Fluor enthalten sind, zu 19,06, folgt aber ebenso gut aus der Vergleichung der Molekulargewichte des Fluorbor's *68,08* mit 57,18 Gewichtstheilen Fluor, und des Fluorsiliciums *104,24* mit 76,24 Gewichtstheilen Fluor. Da in der Molekel jeder dieser Verbindungen nur ganze Atome enthalten sein können, so muss auch der Unterschied der in beiden Molekeln enthaltenen Quantitäten mindestens ein ganzes Atomgewicht ausmachen. Es ist aber dieser Unterschied $76{,}24 - 57{,}18 = 19{,}06$, also gleich der im Molekulargewichte des Fluormethyles enthaltenen Quantität. Da von dieser die in den beiden anderen Verbindungen enthaltenen Mengen rationale Vielfache sind, nämlich $57{,}18 = 3 \times 19{,}06$ und $76{,}24 = 4 \times 19{,}06$, so betrachtet man *19,06* als das Gewicht eines Atomes und nimmt im Fluorbor drei und im Fluorsilicium vier Atome Fluor in der Molekel an.

Allgemein können wir jetzt die Regel für die Bestimmung des Atomgewichtes aus dem Molekulargewicht wie folgt ausdrücken. Das Atomgewicht eines Elementes ist so zu bestimmen, dass sämmtliche in den Molekulargewichten seiner Verbindungen vorkommenden Quantitäten ganze rationale Vielfache des Atomgewichtes werden. Der so bestimmte Werth kann (abgesehen von etwaigen Irrthümern in der Ermittelung des Molekulargewichtes) wohl zu gross, nicht aber zu klein ausfallen.

Ist er nicht der richtige Werth eines Atomes, so stellt er den von 2, 3, 4 oder irgend einer anderen Anzahl von ganzen Atomen dar. Wie viel Atomen er entspricht, lässt sich aber zunächst nicht mit Sicherheit angeben.

Die Kenntniss der Gas- oder Dampfdichten und der aus ihnen gefolgerten Molekulargewichte ist also ein zwar werthvolles, aber doch nicht völlig ausreichendes Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte; sie giebt unmittelbar nur den Maximalwerth an, welcher denselben beigelegt werden darf, lässt aber unentschieden, ob nicht etwa das Atomgewicht in Wirklichkeit nur ein rationeller Bruchtheil jenes Maximalwerthes ist. Wo aber die Zahl der untersuchten Verbindungen sehr gross ist, wie z. B. beim Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und anderen Elementen, da ist auch die Wahrscheinlichkeit gross, dass die kleinste Quantität des Elementes, die in einer Molekel gefunden wurde, auch wirklich die kleinste Menge ist, welche in ihr vorkommen kann, also das Atomgewicht selbst und nicht ein Vielfaches desselben; denn es ist nicht eben wahrscheinlich, wenn auch nicht unmöglich, dass unter einer grossen Zahl von zur Untersuchung kommenden Verbindungen eines Elementes nicht eine einzige sein sollte, die nur ein einziges Atom desselben enthielte. Wo aber nur von einer oder einigen wenigen Verbindungen eines Elementes die Dichtigkeit im Gaszustande und folglich das Molekulargewicht bestimmt ist, da bleibt der allein auf diese gegründete Schluss auf das Atomgewicht in der Regel sehr unsicher und bedarf daher der Bestätigung durch andere Hülfsmittel.

§ 23.

Die nachstehende Tabelle giebt die Dichtigkeiten und die aus denselben berechneten Molekulargewichte einer grösseren Anzahl solcher Verbindungen, welche den oben angegebenen Anforderungen für die Berechnung der Atomgewichte entsprechen, welche also die geringste Menge des betreffenden Elementes in der Raumeinheit enthalten.

Die Zusammenstellung umfasst alle Elemente, von denen überhaupt die Dichte gasförmiger Verbindungen gemessen ist. Elemente, welche sehr viele solcher Verbindungen bilden, sind nur durch eine Auswahl derselben vertreten.

Unter den aufgeführten Verbindungen befinden sich auch die solcher Elemente, welche in der Tafel des § 16 sich nicht finden, da ihr Molekulargewicht im isolirten oder sogenannten freien Zustande nicht bekannt ist. Die Kenntniss desselben ist, wie leicht ersichtlich, zur Bestimmung des Atomgewichtes nicht erforderlich.

Die erste Spalte der Tafel enthält den Namen der Verbindung, die zweite unter *d* die Dichte im Verhältniss zu Luft, die dritte das Zeichen für den Namen des Beobachters, die vierte unter *28,87 . d* in runder Zahl das nicht corrigirte, die fünfte unter 𝔐 das stöchiometrisch berichtigte Molekulargewicht, endlich die sechste die in letzterem enthaltenen Quantitäten der betreffenden Bestandtheile. Es sind diese Quantitäten diejenigen, welche die gasförmige Verbindung in einem Raume enthält, welcher gleich ist dem von zwei Gewichtstheilen Wasserstoff bei gleichem Druck und gleicher Temperatur erfüllten Raume.

Die für die Namen der Beobachter gesetzten Abkürzungen bedeuten: B. A. Biot und Arago, Ba. Balard, Bé. Bérard, Bi. Bineau, Bk. Buckton, Bn. Bunsen, Bt. Butlerow, Bz. Berzelius, Ch. Cahours, Col. Colin, Db. Debray, D. Db. Deville und Debray, Ds. Dumas, Ds. P. Dumas und Peligot, D. T. Deville und Troost, Dv. John Davy, E. L. Emmerling und Lengyel, Fd. Friedel, Fd. C. Friedel und Crafts, Fk. Frankland, G. L. Gay-Lussac, Hf. A. W. Hofmann, Jq. Jaquelain, Kb. Kolbe, L. B. Lecoq de Boisbaudran, L. S. Löwig und Schweitzer, Mt. Mitscherlich, Rc. Roscoe, Rg. Regnault, Rs. Rose, Sl. Salet, T. H. Troost und Hautefeuille, Tm. Thomson, Tn. Than, Tp. Thorpe, V. M. Victor Meyer, W. D. Wöhler und Deville, Wd. Wrede, Wk. Wanklyn, Wt. Walter, Wz. Würtz, Z. Cl. Zimmermann.

	d	Beob.	*28,87 d*	𝔐	Bestandtheile.
Fluorwasserstoff	—	Gore	—	20,06*)	1 Th. Wasserstoff, **19,06** Th. Fluor.
Chlorwasserstoff	1,247	B. A.	36,0	36,37	1 Th. Wasserstoff, **35,37** Th. Chlor.
Bromwasserstoff	—	Ba.	—	80,76*)	1 Th. Wasserstoff, **79,76** Th. Brom.
Jodwasserstoff	4,443	G. L.	128,0	127,53	1 Th. Wasserstoff, **126,53** Th. Jod.
Wasser	0,623	Rg.	17,99	17,96	**15,96** Th. Sauerstoff,
	0,623	D. T.	"	"	2 Th. Wasserstoff.
Schwefelwasserstoff	1,191	G. L.	34,4	33,98	**31,98** Th. Schwefel, 2 Th. Wasserstoff.

*) mittelbar bei 100° bestimmt; s. oben § 20, S. 46, 47. Nach **Mallet** (Amer. Chem. Journ. 1881, **3**, 189) soll dagegen bei 30° das Molekulargewicht doppelt so gross sein.

	d	Beob.	*28,87 d*	$\mathfrak{M}$	Bestandtheile.
Schwefligsäure-anhydrid	2,247	Bz.	64,9	63,90	**31,98** Th. Schwefel, 31,92 Th. Sauerstoff.
Schwefelsäure-anhydrid	3,01	Mt.	86,9	79,86	**31,98** Th. Schwefel, 47,88 Th. Sauerstoff.
Sulfurylchlorid	4,67	Rg.	134,8	134,64	**31,98** Th. Schwefel, 31,92 Th. Sauerstoff. 70,74 Th. Chlor.
Selenwasserstoff	—	Bi.	—	80,87*)	**78,87** Th. Selen, 2 Th. Wasserstoff.
Selenigsäureanhydrid	4,03	Mt.	116	111,79	**78,87** Th. Selen, 31,92 Th. Sauerstoff.
Tellurwasserstoff	—	Bi.	—	128,3*)	**126,3** Th. Tellur, 2 Th. Wasserstoff.
Ammoniak	0,597	B. A.	17,2	17,01	**14,01** Th. Stickstoff, 3 Th. Wasserstoff.
Stickoxyd	1,039	Bé.	30,0	29,97	**14,01** Th. Stickstoff, **15,96** Th. Sauerstoff.
Stickoxydul	1,520	Col.	43,9	43,98	**15,96** Th. Sauerstoff, 28,02 Th. Stickstoff.
Phosphorwasserstoff	1,15	Rs.	33,1	33,96	**30,96** Th. Phosphor, 3 Th. Wasserstoff.
Phosphorpentafluorid	—**)	Tp.	—	126,26	**30,96** Th. Phosphor, 95,3 Th. Fluor.
Phosphortrichlorid	4,88	Ds.	140,9	137,07	**30,96** Th. Phosphor, 106,11 Th. Chlor.
Phosphoroxychlorid	5,40	Wz.	155,9	153,03	**30,96** Th. Phosphor, **15,96** Th. Sauerstoff, 106,11 Th. Chlor.
Phosphorsulfochlorid	5,88	Ch.	169,7	169,05	**30,96** Th. Phosphor, **31,98** Th. Schwefel, 106,11 Th. Chlor.
Triäthylphosphinoxyd	4,60	Hf.	132,8	133,74	**30,96** Th. Phosphor, **15,96** Th. Sauerstoff, 71,82 Th. Kohlenstoff, 15 Th. Wasserstoff.
Arsenwasserstoff	2,695	Ds.	77,8	77,9	**74,9** Th. Arsen, 3 Th. Wasserstoff.
Arsentrichlorid	6,30	Ds.	181,9	181,0	**74,9** Th. Arsen, 106,11 Th. Chlor.
Kakodylchlorid	4,56	Bn.	131,7	140,2	**74,9** Th. Arsen, **35,37** Th. Chlor, 23,94 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.

*) mittelbar bestimmt; s. oben § 20, S. 46, 47.

) Dichte nicht angegeben. Chem. News. 1875, **32, 232.

	d	Beob.	28,87 d	𝔐	Bestandtheile.
Kakodylcyanid	4,63	Bn.	133,7	130,8	**74,9** Th. Arsen, **14,01** Th. Stickstoff, 35,91 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.
Arsentrijodid	16,1	Mt.	464,8	454,5	**74,9** Th. Arsen, 379,59 Th. Jod.
Antimontrichlorid	7,8	Mt.	224,7	226,1	**120** Th. Antimon, 106,11 Th. Chlor.
Antimontriäthyl	7,44	L. S.	214,8	206,8	**120** Th. Antimon, 71,82 Th. Kohlenstoff, 15 Th. Wasserstoff.
Wismuthtrichlorid	11,35	Jq.	327,7	313,6	**207,5** Th. Wismuth, 106,11 Chlor.
Bortrifluorid	2,312	Ds.	66,8	68,2	**10,9** Th. Bor. 57,18 Th. Fluor.
Bortrichlorid	3,942	Ds.	113,8	117,0	**10,9** Th. Bor, 106,11 Th. Chlor.
„ „	4,02	W. D.	116,1	„	
Bortribromid	8,78	W. D.	253,5	250,3	**10,9** Th. Bor, 239,28 Th. Brom.
Bortrimethyl	1,93	Fk.	55,7	55,8	**10,9** Th. Bor, 35,91 Th. Kohlenstoff, 9 Th. Wasserstoff.
Indiumchlorid	7,78	V. M.	224,7	219,5	**113,4** Th. Indium, 106,1 Th. Chlor.
Grubengas	0,555	Tm.	16,0	15,97	**11,97** Th. Kohlenstoff, 4 Th. Wasserstoff.
Fluormethyl	1,186	Ds. P.	34,3	34,03	**11,97** Th. Kohlenstoff, **19,06** Th. Fluor, 3 Th. Wasserstoff.
Chlormethyl	1,736	Ds. P.	50,1	50,34	**11,97** Th. Kohlenstoff, **35,37** Th. Chlor, 3 Th. Wasserstoff.
Brommethyl	3,253	Bn.	93,9	94,73	**11,97** Th. Kohlenstoff, **79,76** Th. Brom, 3 Th. Wasserstoff.
Jodmethyl	4,883	Ds. P.	141,0	141,50	**11,97** Th. Kohlenstoff, **126,53** Th. Jod, 3 Th. Wasserstoff.
Chloroform	4,20	Ds.	121,3	119,08	**11,97** Th. Kohlenstoff, **1** Th. Wasserstoff, 106,11 Th. Chlor.
Kohlentetrachlorid	5,24	Kb.	151,3	153,45	**11,97** Th. Kohlenstoff, 141,48 Th. Chlor.
„ „	5,33	Rg.	153,9	„	
Kohlenoxyd	0,968	Wd.	27,96	27,93	**11,97** Th. Kohlenstoff, **15,96** Th. Sauerstoff.

	d	Beob.	*28,87 d*	M	Bestandtheile.
Kohlensäureanhydrid	1,529	Rg.	44,15	43,89	**11,97** Th. Kohlenstoff, 31,92 Th. Sauerstoff.
Kohlenoxychlorid	3,505	E. L.	101,2	98,67	**11,97** Th. Kohlenstoff, **15,96** Th. Sauerstoff, 70,74 Th. Chlor.
Kohlenoxysulfid	2,105	Tn.	60,8	59,91	**11,97** Th. Kohlenstoff, **15,96** Th. Sauerstoff, **31,98** Th. Schwefel.
Schwefelkohlenstoff	2,645	G. L.	76,4	75,93	**11,97** Th. Kohlenstoff, 63,96 Th. Schwefel.
Blausäure	0,948	G. L.	27,4	26,98	**11,97** Th. Kohlenstoff, **14,01** Th. Stickstoff, **1** Th. Wasserstoff.
Chlorcyan	2,13	Sl.	61,5	61,35	**11,97** Th. Kohlenstoff, **14,01** Th. Stickstoff, **35,37** Th. Chlor.
Cyansäure	1,50	T. H.	43,3	42,94	**11,97** Th. Kohlenstoff, **14,01** Th. Stickstoff, **15,96** Th. Sauerstoff, **1** Th. Wasserstoff.
Holzgeist	1,12	Ds. P.	32,3	31,93	**11,97** Th. Kohlenstoff, **15,96** Sauerstoff, 4 Th. Wasserstoff.
Methylnitrat	2,64	Ds. P.	76,2	76,86	**11,97** Th. Kohlenstoff, **14,01** Th. Stickstoff, 3 Th. Wasserstoff, 47,88 Th. Sauerstoff.
Fluorsilicium	3,57	Dv.	103,0	104,24	**28** Th. Silicium, 76,24 Th. Fluor.
Chlorsilicium	5,94	Ds.	171,5	169,5	**28** Th. Silicium, 141,48 Th. Chlor.
Jodsilicium	19,1	Fd.	551,4	534,1	**28** Th. Silicium, 506,12 Th. Jod.
Siliciumäthyl	5,13	Fd. C.	148,1	143,8	**28** Th. Silicium, 95,76 Th. Kohlenstoff, 20 Th. Wasserstoff.
Chlortitan	6,84	Ds.	197,5	189,5	**48** Th. Titan, 141,48 Th. Chlor.
Chlorzircon	8,15	D. T.	235,4	231,8	**90,4** Th. Zirconium, 141,48 Th. Chlor.
Chlorzinn	9,20	Ds.	265,7	258,83	**117,35** Th. Zinn, 141,48 Th. Chlor.
Stannäthyl	8,02	Fk.Bk.	231,6	233,11	**117,35** Th. Zinn, 95,76 Th. Kohlenstoff, 20 Th. Wasserstoff.

	d	Beob.	$28,27 d$	$\mathfrak{M}$	Bestandtheile.
Stanntriäthyl-chlorür	8,43	Ch.	243,4	240,54	**117,35** Th. Zinn, **35,37** Th. Chlor, 71,82 Th. Kohlenstoff, 15 Th. Wasserstoff.
Stanntriäthyl-bromür	9,92	Ch.	286,4	283,9	**117,35** Th. Zinn, **79,76** Th. Brom, 71,82 Th. Kohlenstoff, 15 Th. Wasserstoff.
Stanntrimethyl-jodür	10,33	Ch.	298,2	288,8	**117,35** Th. Zinn, **126,53** Th. Jod, 35,91 Th. Kohlenstoff, 9 Th. Wasserstoff.
Chlorblei	9,5	Rc.	274,3	277,14	**206,4** Th. Blei, 70,74 Th. Chlor.
Bleimethyl	9,6	Bt.	277,2	266,3	**206,4** Th. Blei, 47,88 Th. Kohlenstoff, 12 Th. Wasserstoff.
Chlorthallium	8,2	Rc.	236,7	239,0	**203,7** Th. Thallium, **35,37** Th. Chlor.
Chlorzink	4,57	V. M.	131,9	135,6	**64,9** Th. Zink, 70,74 Th. Chlor.
Zinkmethyl	3,29	Wk.	95,0	94,8	**64,9** Th. Zink, 23,94 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.
Zinkäthyl	4,62	Fk.	123,0	122,8	**64,9** Th. Zink, 47,88 Th. Kohlenstoff, 10 Th. Wasserstoff.
Kadmium	3,94	D. T.	113,7	111,7	**111,7** Th. Kadmium.
Bromkadmium	9,25	V. M.	267,1	271,2	**111,7** Th. Kadmium, 159,5 Th. Brom.
Quecksilber	6,98	Ds.	201,5	199,8	**199,8** Th. Quecksilber.
Quecksilberchlorid	9,8	Mt.	283	270,5	**199,8** Th. Quecksilber, 70,74 Th. Chlor.
Quecksilberbromid	12,16	Mt.	351	359,3	**199,8** Th. Quecksilber, 159,5 Th. Brom.
Quecksilberjodid	16,2	Mt.	468	452,9	**199,8** Th. Quecksilber, 253,06 Th. Jod.
Quecksilbermethyl	8,29	Bk.	239,4	229,7	**199,8** Th. Quecksilber, 23,94 Th. Kohlenstoff, 6 Th. Wasserstoff.
Quecksilberäthyl	9,97	Bk.	287,8	257,7	**199,8** Th. Quecksilber, 47,88 Th. Kohlenstoff, 10 Th. Wasserstoff.

	d	Beob.	*28,27 d*	M	Bestandtheile.
Osmiumsäureanhydrid	8,9	D. Db.	257	262,4 †)	**198,6** Th. Osmium†), 63,84 Th. Sauerstoff.
Chromacichlorid	5,55	Bi.	159	155,1	**52,4** Th. Chrom, 31,92 Th. Sauerstoff, 70,74 Th. Chlor.
"	5,9	Wt.	170		
Molybdänpentachlorid	9,46	Db.	273	272,7	**95,9** Th. Molybdän, 176,85 Th. Chlor.
Wolframpentachlorid	12,7	Rc.	366	360,5	**183,6** Th. Wolfram, 176,85 Th. Chlor.
Wolframhexachlorid	13,2	Rc.	382	395,8	**183,6** Th. Wolfram, 212,22 Th. Chlor.
Wolframmonoxychlorid	11,84	Rc.	342	341,0	**183,6** Th. Wolfram, **15,96** Th. Sauerstoff, 141,48 Th. Chlor.
Urantetrachlorid	13,33	Z.	384,8	381,3	**239,8** Th. Uran, 141,48 Th. Chlor.
Urantetrabromid	19,46	Z.	561,8	558,8	**239,8** Th. Uran, 319,04 Th. Brom.
Vanadintetrachlorid	6,69*)	Rc.	193	192,6	**51,1** Th. Vanadin, 141,48 Th. Chlor.
Vanadinacichlorid	6,11	Rc.	176	173,2	**51,1** Th. Vanadin, **15,96** Th. Sauerstoff, 106,11 Th. Chlor.
Niobchlorid	9,6	D. T.	277	270,6	**93,7** Th. Niob, 176,85 Th. Chlor.
Niobacichlorid	7,88	D. T.	228	215,4	**93,7** Th. Niob, **15,96** Th. Sauerstoff, 106,11 Th. Chlor.
Tantalchlorid	12,9	D. T.	372	358,9	**182** Th. Tantal, 176,85 Th. Chlor.
Kupferchlorür	7,05	V. M.	203,5	197,1	126,46 Th. Kupfer, 70,74 Th. Chlor.
Aluminiumchlorid	9,35	D. T.	270	266,3	54,08 Th. Aluminium, 212,22 Th. Chlor.
Aluminiumbromid	18,6	D. T.	537	532,6	54,08 Th. Aluminium, 478,5 Th. Brom.
Aluminiumjodid	27,0	D. T.	780	813,3	54,08 Th. Aluminium, 759,18 Th. Jod.

†) wahrscheinlich etwas weniger; s. Abschnitt V, § 81.

*) In Roscoe's Abhandlung, Lieb. Ann. 1870, 7. Suppl.-Bd., 75, ist irrthümlich die Zahl 6,99 gedruckt.

	d	Beob.	28,27d	M	Bestandtheile.
Galliumtrichlorid					
bei 247°	13,4	F.	387	352,0	139,8 Th. Gallium,
„ 280°	11,9	L. B.	343	„	212,2 Th. Chlor.
„ 357°	10,5	„	303	„	
„ „	8,5	F.	—	—	
„ 447°	7,8	L. B.	—	—	
„ „	6,6	F.	190	176,0	69,9 Th. Gallium,
					106,1 Th. Chlor.
Eisenchlorid	11,39	D. T.	329	324,0	111,8 Th. Eisen,
„	11,14	V. M.	322	„	212,22 Th. Chlor.

In den in dieser Tafel aufgeführten Verbindungen kommen 38 verschiedene Elemente vor, also etwa die Hälfte der mit einiger Sicherheit bekannt gewordenen, deren Zahl augenblicklich gegen 70 beträgt.

Für einige dieser Verbindungen, besonders für solche, die erst bei hoher Temperatur flüchtig sind, ist die Abweichung des aus der beobachteten Dichte berechneten Molekulargewichtes von dem stöchiometrisch berichtigten sehr gross; doch dürfte diese Abweichung in den meisten Fällen wesentlich auf Unreinheit oder theilweiser Zersetzung der Substanz oder auf einem Beobachtungsfehler in der Dichtigkeitsbestimmung beruhen.

§ 24.

Fragen wir nun, ob wir für alle diese 38 Elemente die kleinste in den Verbindungen auftretende Quantität als das Atomgewicht annehmen dürfen, so erscheint dies allerdings nicht ganz ungerechtfertigt bei Elementen, von denen die Dichte in Gasform einer grossen Anzahl von Verbindungen bekannt und es daher wahrscheinlich ist, dass wir auch wenigstens einige der Verbindungen kennen, welche nur 1 Atom des Elementes in der Molekel enthalten. Diese Wahrscheinlichkeit wird nicht unerheblich erhöht durch den Umstand, dass die Verbindungen, welche eine geringere Anzahl von Atomen enthalten und dem entsprechend ein geringeres Molekulargewicht besitzen, in der Regel leichter flüchtig, also leichter im Gaszustande zu erhalten und zu untersuchen sind, als Verbindungen derselben Elemente mit mehr Atomen in der Molekel und entsprechend grösserem Molekulargewicht. Als Gewissheit

darf indessen diese Wahrscheinlichkeit nicht genommen werden, da niemals die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass noch eine Verbindung entdeckt werde, welche weniger als die bisher bekannten von einem dieser Elemente in der Molekel enthielte. Diese Möglichkeit ist um so grösser, je weniger Verbindungen des betreffenden Elementes untersucht sind, da es dann um so weniger sicher erscheint, dass unter diesen gerade solche mit einem Atom in der Molekel sich befinden.

Man wird aber immerhin jene kleinsten in den Molekulargewichten auftretenden Mengen als Atomgewichte so lange gelten lassen können, bis Gründe vorliegen, welche es wahrscheinlich oder unzweifelhaft machen, dass jene Quantitäten aus zwei, drei oder mehr Atomen bestehen.

Solche Gründe liegen nun, wie weiter unten gezeigt werden soll*), für das Kupfer, Aluminium und Eisen vor. Die in der Molekel ihrer Chlor-, Brom-, Jodverbindungen vorkommende Quantität des Metalles besteht schwerlich aus einem, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach aus zwei Atomen. Scheinbar geht dieses für das Aluminium auch aus den von Buckton und Odling**) ausgeführten Bestimmungen der Dichte seiner Methylverbindung hervor, die so gering gefunden wurde, dass auf das aus ihr berechnete Molekulargewicht weniger als 54,08 Th. Aluminium kommen. Indessen ist es möglich, dass bei diesen Beobachtungen die Verbindung durch die zu ihrer Verflüchtigung angewandte Hitze zersetzt worden war, also nicht ihre, sondern ihrer Zersetzungsprodukte Raumerfüllung gemessen wurde***).

Für die übrigen 35 in der Tabelle vorkommenden Elemente liegt bis jetzt kein Grund vor, der uns hinderte, die kleinsten in den Molekulargewichten auftretenden Mengen derselben als die Atomgewichte anzunehmen. Wir werden vielmehr unten sehen, dass diese Annahme anderweit mehrfache Bestätigung findet, ohne welche dieselbe allerdings nur von zweifelhaftem Werthe sein würde.

§ 25.

Vergleichen wir die so mit Hülfe der Hypothese Avogadro's aus den Molekulargewichten der Verbindungen ermittelten Atom-

*) S. u. § 39 ff.

) Lond. Roy. Soc. Proc. **14, 19; Phil. Mag. [4] **29**, 316.

***) s. A. Williamson, Proc. ib. p. 74; Phil. Mag. ib. p. 395; A. Wanklyn, Phil. Mag. ib. p. 313.

gewichte mit den Molekulargewichten der Elemente selbst, sov
diese bekannt sind, so ergiebt sich nur für das Quecksilber
das Kadmium die Identität beider. Für alle anderen Elemente
das Molekulargewicht ein Vielfaches des Atomgewichtes.

Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht über die Atom-
Molekulargewichte der Elemente, soweit sie in der im vorigen
gegebenen Weise mittelst der Avogadro'schen Hypothese bis j
haben bestimmt werden können. Es sind die Atomgewichte du
die lateinischen, die Molekulargewichte durch die entsprechen
gothischen Anfangsbuchstaben der Namen ausgedrückt, und
gleich das Verhältniss beider in der letzten Spalte der T
angegeben. Die Elemente sind nach der Grösse ihres At
gewichtes geordnet.

Element	Atomgewicht	Molekulargewicht
Wasserstoff	H = 1	$\mathfrak{H} = H_2 = 2$
Bor	B = 10,9	$\mathfrak{B} = ?$
Kohlenstoff	C = 11,97	$\mathfrak{C} = ?$
Stickstoff	N = 14,01	$\mathfrak{N} = N_2 = 28{,}02$
Sauerstoff	O = 15,96	$\mathfrak{O} = O_2 = 31{,}92$
Fluor	F = 19,06	$\mathfrak{F} = ?$
Silicium	Si = 28	$\mathfrak{Si} = ?$
Phosphor	P = 30,96	$\mathfrak{P} = P_4 = 123{,}84$
Schwefel	S = 31,98	$\mathfrak{S} = S_2 = 63{,}96$ *)
		oder $= S_6 = 191{,}88$ **)
Chlor	Cl = 35,37	$\mathfrak{Cl} = Cl_2 = 70{,}74$ ***)
Titan	Ti = 48	$\mathfrak{Ti} = ?$
Vanadin	V = 51,1	$\mathfrak{V} = ?$
Chrom	Cr = 52,45	$\mathfrak{Cr} = ?$
Zink	Zn = 64,9	$\mathfrak{Zn} = ?$
Gallium	Ga = 69,9	$\mathfrak{Ga} = ?$
Arsen	As = 74,9	$\mathfrak{As} = As_4 = 299{,}6$
Selen	Se = 78,9	$\mathfrak{Se} = Se_2 = 157{,}8$
Brom	Br = 79,76	$\mathfrak{Br} = Br_2 = 159{,}52$ ***)
Zirkonium	Zr = 90,4	$\mathfrak{Zr} = ?$
Niob	Nb = 93,7	$\mathfrak{Nb} = ?$
Molybdän	Mo = 95,9	$\mathfrak{Mo} = ?$
Kadmium	Cd = 111,7	$\mathfrak{Cd} = Cd = 111{,}7$

*) über 800° C.

**) bei 500° C.

***) unter 600° C; von da an etwa kommen auch Molekeln Cl = 35
Br = 79,76 vor, die bei 1200° die Hälfte des Gewichtes oder zwei Dri
der Anzahl aller Molekeln ausmachen.

Element	Atomgewicht	Molekulargewicht
Indium	In = 113,4	In = 113,4
Zinn	Sn = 117,35	Sn = ?
Antimon	Sb = 120	Sb = ?
Tellur	Te = 126,3	Te = Te_2 = 252,6
Jod	J = 126,53	J = J_2 = 253,06*)
Tantal	Ta = 182	Ta = ?
Wolfram	W = 183,6	W = ?
Osmium	Os = 195	Os = ?
Quecksilber	Hg = 199,8	Hg = Hg = 199,8
Thallium	Tl = 203,7	Tl = ?
Blei	Pb = 206,39	Pb = ?
Wismuth	Bi = 207,5	Bi = ?
Uran	U = 239,8	U = ?

Die Tafel enthält alle nicht metallischen bis jetzt bekannt gewordenen Elemente. Auch von den spröden Metallen oder Halbmetallen fehlen nur einige wenige. Dagegen sind die eigentlichen, die dehnbaren Metalle nur durch eine sehr geringe Minderzahl vertreten; ausser vielen schweren fehlen alle leichten Metalle.

Die in der zweiten Spalte aufgeführten Atomgewichte sind, mit alleiniger Ausnahme von Bor, Silicium, Vanadin, Zirkon, Niob und Tantal und abgesehen von den durch neuere Untersuchungen bewirkten kleinen Berichtigungen der stöchiometrischen Werthe, identisch mit den von Berzelius angenommenen und durch nicht durchstrichene Buchstaben bezeichneten Atomgewichten**); nur dass Berzelius diese in der Regel nicht auf den Wasserstoff, sondern auf den Sauerstoff als Einheit zu beziehen pflegte***). Sie sind aber für etwa die Hälfte der Elemente verschieden von den Gmelin'schen sogenannten Aequivalentgewichten, welche lange Zeit fast einzig in Gebrauch waren und sich auch jetzt noch, ausser in dem Handbuche der Chemie von Leopold Gmelin†),

*) unter 600° C; von da an etwa kommen auch Molekeln J = 126,53 vor, die bei 1200° die Hälfte des Gewichtes oder zwei Drittel der Anzahl aller Molekeln ausmachen.

**) Mit dem Verhältnisse der Berzelius'schen zu den jetzigen Ansichten beschäftigt sich ausführlich: Blomstrand, Chemie der Jetztzeit etc. Heidelberg 1869.

***) In den Atomgewichtstafeln von 1826, Berzelius, Jahr.-Ber. No. 7, S. 73, finden sich noch die auf ein Wasserstoffatom als Einheit bezogenen, den jetzt geltenden entsprechenden Werthe, z. B. $O = 16,0$, $S = 32,2$ u. s. f.

†) L. Gmelin, Handbuch der Chemie, 5. Aufl., I. S. 46, Spalte C. u. D.

in manchen chemischen Werken finden, aus den neueren Lehrbüchern aber jetzt fast ganz wieder verdrängt sind.

Diese allgemeine Rückkehr von den Gmelin'schen zu den Berzelius'schen Atomgewichten hat sich durchaus nicht so glatt, wie es möglich und wünschenswerth gewesen wäre, sondern auf einem sehr verworrenen Umwege vollzogen. Indem Gerhardt bei seiner Reform des Systemes der organischen Chemie nur die Avogadro'sche Regel und die chemische Aequivalenz zur Richtschnur nahm, wurde er zwar mit Nothwendigkeit dazu geführt, für die nicht metallischen und halbmetallischen Elemente, welche vorzugsweise flüchtige Verbindungen bilden, die von Berzelius angenommenen und mit nicht durchstrichenen Buchstaben bezeichneten Atomgewichte wieder einzuführen. Für die Metalle aber gewann er keinen sicheren Anhaltspunkt, gerieth vielmehr mit ihnen vollständig in die Irre. Er wählte, wie Gmelin, den Wasserstoff zum Maasse der Atomgewichte, bezog aber diese nicht, wie jener, auf das dem Berzelius'schen Doppelatome *H* entsprechende elektrolytische Aequivalent des Wasserstoffes, sondern auf die Hälfte desselben, das einfache Berzelius'sche *H*. Folgerichtig hätte er demnach die Atomgewichte der Metalle durch doppelt so grosse Zahlenwerthe darstellen müssen, als ihnen Gmelin nach seiner doppelt so grossen Einheit, übereinstimmend mit Berzelius, beigelegt hatte. Statt dessen behielt er die Gmelin'schen Zahlenwerthe bei, halbirte also in Wirklichkeit die Atomgewichte, ohne deren Zeichen zu ändern. Da nun schon Gmelin durch die Berzelius'schen nicht durchstrichenen Zeichen für viele Halb- und Nichtmetalle Gewichte dargestellt hatte, welche im Verhältnisse zum Atomgewichte des Sauerstoffes doppelt so gross waren, als die Berzelius'schen, und nun Gerhardt durch die Zeichen der Metalle Grössen darstellte, die nur der Hälfte der von Berzelius und Gmelin angenommenen Atomgewichte gleichkamen, erhielt fast jedes Atomzeichen bei verschiedenen Autoren mindestens zwei, manche noch mehr verschiedene Bedeutungen. Um der daraus entstehenden Verwirrung vorzubeugen, machte Williamson*) damals den Vorschlag, die Zeichen für alle die Atomgewichte zu durchstreichen, denen im Verhältniss zum Wasserstoffatom ein doppelt so grosser Werth gegeben wurde, als Gmelin für dieselben angenommen hatte. Dieser Vorschlag hatte darum etwas missliches, weil die durchstrichenen Buchstaben von Berzelius schon

*) Lieb. Ann. 1854, **91**, 211.

ihre Bedeutung erhalten hatten als Zeichen nicht für ein, sondern für zwei Atome, für ein sogenanntes „Doppelatom". Einige Zeit sind indessen diese durchstrichenen Zeichen zur Vermeidung von Verwechselungen in Gebrauch gewesen, jetzt aber überflüssig geworden, nachdem man allgemein, mit wenigen, allseitig als nothwendig anerkannten Ausnahmen, zu den Berzelius'schen Atomgewichten zurückgekehrt ist, welche keinen Verwechselungen und Missverständnissen Raum geben.

§ 26.

Wie die Tabelle auf S. 60, 61 ergiebt, führt die Hypothese Avogadro's zu der Ansicht, dass die Molekeln der meisten sogenannten einfachen Stoffe Verbindungen mehrer Atome seien. Dieses zunächst überraschende Ergebniss ist in voller Uebereinstimmung mit den Eigenschaften und dem Verhalten dieser Stoffe. Ja, ohne die Annahme, dass die Elemente im sogenannten isolirten Zustande meist nicht aus isolirten Atomen, sondern aus Gruppen mit einander verbundener Atome bestehen, würden viele Eigenschaften der Elemente ganz räthselhaft erscheinen, die durch jene Annahme eine sehr einfache Erklärung finden. Besonders ist einzig diese im Stande, die auffallenden Erscheinungen des Status nascendi auf schlagende Weise zu erklären. Ohne diese Annahme von Atomverbindungen würde es schwer zu begreifen sein, warum Elemente, die im sogenannten freien Zustande nur schwache Verwandtschaften zeigen, im Status nascendi so sehr viel leichter Verbindungen eingehen. Solches ist aber sofort klar, wenn wir annehmen, im sogenannten freien Zustande seien die Atome zu regelmässigen Gruppen, zu Molekeln, mit einander verbunden, im Entstehungszustande aber die einzelnen Atome isolirt. In ersterem ist, bevor ein Atom eine neue Verbindung eingehen kann, die Kraft zu überwinden, durch welche es in der Verbindung mit den übrigen festgehalten wird; bei letzterem, dem Status nascendi, ist kein solches Hinderniss vorhanden; die Atome werden also viel leichter Verbindungen eingehen.

Sauerstoff und Wasserstoff z. B. vereinigen sich bekanntlich nicht, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur im sogenannten freien Zustande zusammentreffen, sondern erst bei hoher Temperatur, d. h. wenn durch Steigerung der Temperatur der Zusammenhang ihrer Molekeln *OO* und *HH* gelockert worden. In dem Augenblicke aber, wo sie aus anderen Verbindungen austreten, in statu nascendi,

d. i. wo sich ihre Atome noch nicht zu Molekeln verbunden hab findet die Vereinigung von O mit H_2 zu Wasser auch bei niede Temperatur statt.

Der freie Kohlenstoff und der freie Stickstoff gehören zu d chemisch indifferentesten Körpern, die wir kennen, da sie nur m einigen wenigen anderen Stoffen und auch mit diesen nur bei s hohen Hitzegraden Verbindungen eingehen. Sind sie aber m anderen Elementen in Verbindung und werden ihnen diese entzog so gehen sie sehr leicht neue Vereinigungen ein. Mit Wassers z. B. vereinigen sich beide unmittelbar sehr schwierig, sehr lei aber, wenn Wasserstoff im Entstehungszustande auf ihre Sauerst verbindungen einwirkt. So entsteht aus der Salpetersäure u anderen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes sehr leicht des Wasserstoffverbindung, das Ammoniak, NH_3, das aus NN und H sehr schwierig zu erhalten ist, offenbar weil dazu erst die Krä die N mit N und H mit H verbinden, überwunden werden müsst So entsteht in den grünen Blättern der Pflanzen unter dem E flusse des Lichtes jene grosse Zahl von sogenannten organisch Verbindungen dadurch, dass Kohlenstoff und Wasserstoff den m ihnen verbundenen Sauerstoff ganz oder theilweise verlieren u ihre dadurch freigewordenen Verwandtschaftskräfte durch Verb dung mit einander befriedigen.

Diese und zahlreiche andere Fälle würden unerklärt bleib ohne jene Consequenz aus Avogadro's Hypothese, die ihnen ei so ungezwungene Erklärung zu Theil werden lässt.

§ 27.

Es bleibt nach diesen Betrachtungen noch die Annahm möglich, es seien die kleinsten in den Molekulargewichten d Verbindungen gefundenen Quantitäten der Elemente niemals e fache Atome, sondern stets Gruppen von mehren Atomen. Dies Annahme steht aber eine sehr wichtige Beobachtung entgeg Kundt und Warburg*) bewiesen durch die Bestimmung d Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampfe, dass die Molek dieses Dampfes keine inneren Bewegungen haben, folglich nic aus mehren gegen einander beweglichen Theilen bestehen. Darna ist es mindestens höchst wahrscheinlich, wenn nicht sicher bewies dass das Molekulargewicht dieses Metalles wirklich, wie ob

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1875, **8**, 945; Pogg. Ann. 1876, **157**, 353.

angenommen wurde, gleich dem Atomgewichte selbst und nicht gleich einem Vielfachen desselben ist. Die Analogie lässt vermuthen, dass auch die übrigen nach der Avogadro'schen Methode bestimmten Atomgewichte die richtigen Werthe und nicht Vielfache der wirklichen Atome sind.

§ 28.

Nachdem wir im vorigen die wichtigsten und werthvollsten Folgerungen erörtert haben, welche die theoretische Chemie aus der Hypothese Avogadro's gezogen hat, müssen wir noch eine Anzahl von Fällen betrachten, auf welche angewandt, diese selbe Hypothese zu erheblichen Irrthümern führen könnte und z. Th. sogar schon geführt hat.

Es ist schon oben in § 17 darauf hingewiesen worden, dass die Annahme Avogadro's, in gleichen Raumtheilen verschiedener Gase und Dämpfe seien bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Theilchen enthalten, keine ganz strenge Gültigkeit haben kann, weil die Raumerfüllung verschiedener Gase und Dämpfe in nicht ganz gleicher Art mit Druck und Temperatur veränderlich ist. Wenn z. B. Wasserstoff und Sauerstoff beim Drucke einer Atmosphäre genau gleich viel Theilchen in gleichen Räumen enthalten, so muss bei zwei Atmosphären Druck ein Raumtheil Sauerstoff mehr Theilchen enthalten, als ein Raumtheil Wasserstoff; denn nach Regnault's Versuchen*) bewirkt eine und dieselbe Steigerung des Druckes beim Sauerstoff eine grössere Zusammendrückung als beim Wasserstoff; bei jenem nimmt das Volumen in etwas stärkerem Verhältniss ab, als der Druck zunimmt, während bei diesem umgekehrt die Abnahme des Volumens geringer ist als die Zunahme des Druckes. Diese Abweichungen, welche von den Dimensionen der Theilchen und den zwischen ihnen wirksamen Molekularkräften abzuhängen scheinen, sind aber bei den meisten Gasen so gering, dass sie die Anwendung der Avogadro'schen Hypothese zur Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte nicht verhindern. Jedoch dürfen wir nie übersehen, dass, da das Gesetz Avogadro's nur in sehr grosser Annäherung richtig ist, die Anzahl der in gleichen Räumen enthaltenen Theilchen verschiedener Gase fast niemals absolut, sondern nur sehr angenähert gleich sein kann.

*) Relation des expériences etc. T. I. 1847, 6me mémoire, p. 329. Später sind diese Ungleichheiten von verschiedenen Autoren weiter untersucht worden; bei hohem Druck besonders genau von Amagat.

Ausser und neben diesen sehr kleinen Abweichungen kommen aber noch andere vor, welche die Anwendung der Avogadro'schen Regel entweder ganz unmöglich machen oder doch nur unter gewissen Einschränkungen zulassen.

Die Abweichungen vom Boyle'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, welche bei den permanenten Gasen und den von dem Punkte ihrer Condensation weit entfernten Dämpfen so klein sind, dass sie bei der Bestimmung des Molekulargewichtes vernachlässigt werden dürfen, nehmen bei allen bis jetzt untersuchten Stoffen sehr bedeutend zu, sobald sich die Dämpfe derselben, sei es durch Steigerung des Druckes, sei es durch Erniedrigung der Temperatur, dem Punkte ihrer Verdichtung nähern. Hier wächst die Dichtigkeit in viel rascherem Verhältniss, als die Temperatur sinkt und der Druck steigt. Da nun die Grenzen von Druck und Temperatur, bei welchen die Condensation eintritt, für verschiedene Stoffe sehr verschieden sind, so folgt, dass ein der Condensation naher Dampf zu einem anderen, der bei derselben Temperatur und demselben Drucke der Condensation sehr fern ist, oder zu einem permanenten Gase nicht in demselben Verhältnisse der Dichtigkeit stehen kann, welches die beiden Dämpfe, resp. Gas und Dampf unter Umständen zeigen, unter denen beide von ihrem Condensationspunkte weit entfernt sind und daher den allgemeinen Ausdehnungsgesetzen der Gase wenigstens nahezu folgen.

So zeigt z. B. nach Versuchen von Cahours*) die Essigsäure unter dem Druck einer Atmosphäre bei Temperaturen über 250° C. die Dichte 2,08, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur. Dieser Dichte entspricht das Molekulargewicht $C_2H_4O_2 = 59{,}86$. Bestimmt man aber die Dichte unter demselben Drucke bei niedrigeren Temperaturen, so findet man dieselbe grösser, verglichen mit der von gleich temperirter Luft, und zwar um so grösser, je niedriger die Temperatur**). Bei 125° C. z. B. fand sie Cahours 3,20. Beobachtet man bei geringerem Drucke, so zeigt sich ein ähnliches Verhältniss; nur dass eine stärkere Erniedrigung der Temperatur erforderlich ist, um dieselbe Vergrösserung der Dichtigkeit hervorzubringen. Erhält man die Temperatur constant und lässt den Druck wachsen, so nimmt die

*) Cahours, 1845. Compt. rend. **19**, 771; Lieb. Ann. **56**, 176.

) s. die Zusammenstellung der Beobachtungen von Bineau, Cahours und Horstmann in des Letzteren Abhandlung, Lieb. Ann. 1868, **6. Suppl.-Bd. S. 53 ff.

relative Dichtigkeit ebenfalls zu*). Es wächst also die relative Dichte des Essigsäuredampfes, verglichen mit Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck, sowohl mit steigendem Drucke wie mit fallender Temperatur; oder mit anderen Worten, die absolute Dichte wächst mit beiden rascher als die der Luft und anderer den allgemeinen Ausdehnungsgesetzen folgender Gase. Es fragt sich, ob hier die Avogadro'sche Hypothese noch Anwendung finden darf.

Da die Dichte des Dampfes von dem dem Molekulargewichte $C_2H_4O_2$ entsprechenden Werthe 2,08 zu den grösseren Werthen allmählich und stetig zunimmt, so ist klar, dass sich nicht für jede der beobachteten Dichtigkeiten nach der Regel Avogadro's ein Molekulargewicht berechnen lässt, das einer stöchiometrischen Quantität entspricht. Die nächst grössere solche Quantität, durch welche die analytisch gefundene Zusammensetzung der Essigsäure dargestellt werden könnte, wäre $C_3H_6O_3 = 89{,}8$, welcher die relative Dichtigkeit $\frac{89{,}8}{28{,}87} = 3{,}11$ entspricht. Die nächste würde $C_4H_8O_4 = 119{,}7$ sein, welcher die Dichte $\frac{119{,}7}{28{,}87} = 4{,}15$ entsprechen würde. Die aus den zwischen *2,08* und *3,11* und zwischen diesem und *4,15* liegenden beobachteten Werthen der relativen Dichtigkeit nach Avogadro's Regel berechneten Molekulargewichte würden sich dagegen nicht durch eine stöchiometrische Formel mit ganzen Atomgewichten darstellen lassen.

§ 29.

Dieses eigenthümliche Verhalten lässt zwei verschiedene Erklärungen zu, die in der That beide von verschiedenen Autoren versucht worden sind. Man kann entweder mit Horstmann**) annehmen, der Dampf der Essigsäure (und ebenso der aller sich ähnlich verhaltenden Stoffe) enthalte nur bei der hohen Temperatur, bei welcher er die normale Dichte (2,08) zeigt, dieselbe Anzahl Theilchen, wie ein gleicher Raumtheil Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur, bei allen niederen Temperaturen aber eine grössere Anzahl, entsprechend der grösseren Dichtigkeit; oder

*) Alex. Naumann, Lieb. Ann. 1870, **155**, 325.

**) A. Horstmann, in der oben angeführten Abhandlung S. 55.

aber man kann mit Playfair und Wanklyn*) annehmen, d
Dampf gehorche der Regel Avogadro's, enthalte also ebenso vi
Theilchen wie andere Dämpfe und Gase; aber eine gewisse Anzal
dieser Theilchen habe ein grösseres Molekulargewicht als d
übrigen; endlich kann man drittens noch die Annahme mache
dass beide Ursachen gleichzeitig wirksam seien.

Da nach der jetzt sehr allgemein anerkannten Theorie d
molekularen Stösse der Druck eines Gases oder Dampfes durch de
Stoss der geradlinig sich fortbewegenden Theilchen entsteht, s
kommt die erste obiger Erklärungen auf die Annahme hinaus, da
in einem Dampfe mit abnorm vergrösserter Dichte, wie in dem d
Essigsäure, die Geschwindigkeit der Theilchen nicht wie in normale
Gasen der Quadratwurzel aus der absoluten (von — 273° C. ge
zählten) Temperatur proportional, sondern stärker als diese ve
änderlich sei. Während nach der Theorie für alle normalen Gas
und Dämpfe Gleichheit der Temperatur bei Gleichheit der mittlere
lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Theilchen be
steht, würden also die abnormen Dämpfe dann gleiche Temperatu
mit den normalen Dämpfen und Gasen besitzen, also in Berührun
mit diesen weder Wärme verlieren noch gewinnen, wenn ihre
Theilchen nicht dieselbe, sondern eine in bestimmtem Verhältniss
geringere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zukäm
Das Verhältniss der mittleren lebendigen Kraft eines Essigsäur
theilchens zu dem eines Lufttheilchens z. B. würde aber bei eine
und derselben Temperatur ein anderes sein, je nachdem der Damp
der Essigsäure über einen grösseren oder geringeren Raum au
gedehnt wäre**). Diese Vorstellung führt also auf nicht unerhel
liche Schwierigkeiten, wenn auch ihre Unzulässigkeit sich kau
bestimmt erweisen lassen wird, so lange wir über das Wesen de
Temperaturgleichheit noch so sehr im Unklaren sind.

Mehr Wahrscheinlichkeit aber hat die andere Annahme fü
sich, die grössere Dichte der abnormen Dämpfe komme dadurc

* Playfair und Wanklyn. Edinb. Trans. 22. Part. III, p. 441; Lie
Ann. 1862. 122. 247. Die übrige Literatur dieses Gegenstandes ist in den a
geführten Abhandlungen von A. Horstmann und Alex. Naumann angegebe

**) So ist z. B. nach Naumann's Bestimmung bei 100° C. die Dichte d
Essigsäuredampfes, verglichen mit Luft von gleicher Temperatur und gleiche
Druck, 3,4, wenn 1 Liter Dampf 1,68 grm. Essigsäure enthält; sie ist nur 2,
wenn im Liter nur 0,25 grm. Dampf enthalten sind. Unter der oben gemachte
Voraussetzung würde also durch die Verdünnung des Dampfes die lebendig
Kraft eines einzelnen Theilchens im Verhältniss von 2,6 : 3,4, d. i. ungefäh
wie 3 : 4 gesteigert werden.

zu Stande, dass die Flüssigkeiten beim Uebergange in Dampf sich nicht sogleich vollständig in die möglichst kleinsten Molekeln auflösen, dass vielmehr im Dampfe, ähnlich wie es bei der Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten der Fall zu sein scheint (vgl. Abschnitt VIII.), zunächst grössere Molekularaggregate bestehen bleiben. Da die fortschreitende Geschwindigkeit der Theilchen, der Theorie nach, der Quadratwurzel aus dem Molekulargewichte umgekehrt proportional angenommen wird, so ist solchen grösseren Molekularaggregaten eine ihrer grösseren Masse entsprechend geringere Geschwindigkeit beizulegen, so dass ihre lebendige Kraft der der kleineren Theilchen gleichkommt. Daraus ist ersichtlich, dass ein solcher Dampf, trotz seiner grösseren in einem Raumtheile enthaltenen Masse, keinen grösseren Druck ausübt, als er ausüben würde, wenn er aus lauter Theilchen vom möglichst kleinsten Molekulargewichte bestände. Es erklärt sich aus dieser Annahme auch leicht, warum die relative (mit Luft von derselben Temperatur verglichene) Dichte bei constanter Temperatur mit dem Drucke oder, was dasselbe sagt, mit der absoluten Dichte veränderlich ist. Ist der dem Dampfe gebotene Raum klein, werden also die Theilchen nahe zusammengedrängt gehalten, so müssen sie häufiger zusammenstossen, als wenn ihren Bewegungen ein grösserer Raum geboten wird. Bei den Zusammenstössen der schon ganz isolirten kleinsten Theilchen ist aber jedesmal Gelegenheit geboten zur Bildung grösserer Molekularaggregate. Wenn daher die Flüssigkeit unter einem geringen Druck in Dampf verwandelt wird und dabei sich in eine gewisse Menge grösserer und kleinerer Molekeln und Molekularaggregate auflöst, so wird die Zahl der grösseren zunehmen, wenn, bei gleichbleibender Temperatur, der Dampf auf einen kleineren Raum zusammengedrückt wird. Wenn er nicht vollständig zu grösseren Aggregaten oder zu tropfbarer Flüssigkeit condensirt wird, so kann das nur daher rühren, dass bei der bestehenden Temperatur die Bewegung der Theilchen so lebhaft ist, dass ein Theil der gebildeten grösseren Aggregate stets wieder zerfällt. Der Gleichgewichtszustand tritt ein, wenn dieser Zerfall der Neubildung gerade die Wage hält. Es ist daraus ersichtlich, dass bei Ausdehnung des Dampfes über einen grösseren Raum, wodurch die Zusammenstösse und folglich die Neubildungen der grösseren Aggregate seltener werden, der Zerfall derselben das Uebergewicht bekommen, folglich die Anzahl der grösseren Theilchen ab-, die der kleineren zunehmen muss.

Welche Grösse man nun den grösseren Aggregaten zuschreiben soll, ist bis jetzt kaum zu bestimmen. Man hat die Annahme gemacht, diese Aggregate seien aus zweien der kleinsten Theilchen gebildet, so dass also der Dampf aus Molekeln $C_2 H_4 O_2$ und $C_4 H_8 O_4$ bestehe*); für die Annahme der letzteren scheint in der That, wie schon Horstmann**) aussprach, besonders die Existenz des sauren Kalisalzes $K C_4 H_7 O_4$ zu sprechen; indessen ruht doch diese Ansicht bis jetzt auf sehr schwanken Stützen. Es ist ebenso gut möglich, dass die grösseren Aggregate sehr unregelmässig aus bald mehr, bald weniger einfachen Theilchen gebildet sind. Entscheiden lässt sich diese Frage zur Zeit nicht. Mit Bestimmtheit können wir daher nur sagen, dass oberhalb einer bestimmten Grenze von Druck und Temperatur***) das Molekulargewicht der Essigsäure durch $C_2 H_4 O_2$ dargestellt wird, während unterhalb dieser Grenze den Molekeln von dieser Zusammensetzung grössere Massentheilchen von zur Zeit unbekannter Grösse beigemischt sind.

§ 30.

Bei den meisten Dämpfen giebt, wie bei dem so eben besprochenen, die Avogadro'sche Regel zur Bestimmung des Molekulargewichtes erst oberhalb einer gewissen mit dem Drucke veränderlichen Temperaturgrenze einen einer stöchiometrischen Quantität entsprechenden Werth für das Molekulargewicht, während unterhalb jener Grenze sich stets grössere Werthe ergeben, welche nicht durch eine Summe von ganzen Atomgewichten dargestellt werden können. Es giebt aber eine ziemlich grosse Anzahl von Verbindungen, deren Dampf eine so geringe Dichte hat, dass das aus dieser berechnete Molekulargewicht kleiner ist als jede durch eine Summe ganzer Atome darstellbare stöchiometrische Quantität.

Dieses eigenthümliche Verhalten zeigen besonders zahlreiche Verbindungen des Stickstoffes, darunter viele Ammoniaksalze, ferner einige Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und anderen Elementen, ferner Schwefelquecksilber, und ausserdem noch manche andere Stoffe.

---

*) Playfair und Wanklyn a. a. O.

**) a. a. O., S. 55.

***) Beim Drucke einer Atmosphäre liegt diese Grenze nach Cahours bei 250°; bei einem Drucke von etwa 100mm scheint sie nach Naumann's nicht ganz bis zu ihr reichenden Versuchen etwa bei 200° zu liegen.

Versucht man für solche Verbindungen das Molekulargewicht nach der Avogadro'schen Regel zu bestimmen, so erhält man stets Zahlen, welche Bruchtheile der im vorigen angenommenen Atomgewichte einschliessen. So fand z. B. Bineau*), dass dem Gase, welches man durch Verflüchtigung des Salmiak's erhält, die Dichtigkeit 0,89 zukomme. Darnach wäre das Molekulargewicht:

$$28{,}87 \times 0{,}89 = 25{,}69.$$

Mit Beibehaltung unserer oben bestimmten Atomgewichte ist aber die kleinste stöchiometrische Quantität von der Zusammensetzung des Salmiak's:

$$NH_4\,Cl = 53{,}38 = 2 \times 26{,}69.$$

Das aus der Dichte des Gases berechnete Molekulargewicht entspräche also der Formel:

$$N_{\frac{1}{2}}\,H_2\,Cl_{\frac{1}{2}}.$$

Ebenso erhielte man für den Fünffachchlorphosphor aus der von Cahours**) zu 3,65 gefundenen Dampfdichte die Molekularformel:

$$P_{\frac{1}{2}}\,Cl_{\frac{5}{2}} = 103{,}9$$

und ähnliche für analoge Verbindungen.

Wäre man genöthigt, diese Werthe als die wirklichen Molekulargewichte gelten zu lassen, so würde das Atomgewicht des Stickstoffes, des Phosphors, des Chlores und noch einiger Elemente nur halb so gross anzunehmen sein, als wir im vorigen sie angenommen haben; denn ein Atom ist ja die kleinste Menge eines Elementes, welche in der Molekel irgend einer Verbindung vorkommen kann.

Wir würden aber mit dieser Reduction noch nicht ausreichen; denn aus der Dichte 0,89***) des in Gas verwandelten carbaminsauren Ammoniaks (sogenannten wasserfreien kohlensauren Ammoniaks) berechnet sich das Molekulargewicht:

$$N_{\frac{2}{3}}\,H_2\,C_{\frac{1}{3}}\,O_{\frac{2}{3}} = 25{,}97.$$

Um in dieser, und zugleich in der Formel des Salmiaks, ganze Atomzahlen zu erhalten, müsste man das Atomgewicht des Stickstoffes auf $^1/_6$ des angenommenen oder $\frac{14{,}01}{6} = 2{,}335$ zurückführen und in fast allen übrigen Verbindungen dieses Elementes, auch den aller einfachsten, mindestens 6 Atome annehmen.

*) Ann. chim. phys. **68**, 416.

) Ann. chim. phys. [3] 1848, **20, 369.

***) H. Rose, Pogg. Ann., 1839, **46**, 363.

Die von Mitscherlich zu 5,51 und 5,68*) und von V. Meyer zu 5,39**) gefundene Dampfdichte des Zinnobers würde auf das stöchiometrisch corrigirte Molekulargewicht $\mathfrak{M} = 154,5$ führen mit $133,2 = \frac{2}{3} \times 199,8$ Gew.-Th. Quecksilber und $21,3 = \frac{2}{3} \times 31,98$ Gew.-Th. Schwefel. Darnach müssten die Atomgewichte dieser Elemente auf den dritten Theil des jetzt geltenden Werthes herabgemindert werden.

Um der Nöthigung zu diesen so unbequemen als ungewöhnlichen Annahmen auszuweichen, haben einige namhafte Chemiker, besonders H. Sainte-Claire Deville, die Berechtigung der Avogadro'schen Hypothese überhaupt bestritten und ihr entgegen die früher verbreitet gewesene Ansicht wieder vertheidigt, dass manche Stoffe, und unter diesen der Salmiak, im Gaszustande nur halb so viel, andre, wie das Ammoniumcarbamat, nur ein Drittel so viel Molekeln in einem Raumtheile enthielten, als die meisten Gase unter gleichen Umständen enthalten. Diese Ansicht ist nachweislich unrichtig, auch in neuerer Zeit nicht mehr vertheidigt worden.

§ 31.

Schon Mitscherlich***) fand, dass das dem Fünffachchlorphosphor analog zusammengesetzte Antimonchlorid, $SbCl_5$, beim Verdampfen in Antimonchlorür, $SbCl_3$, und Chlor, Cl_2, zerfalle. Ebenso zeigte Gladstone†) für das Phosphorbromid, PBr_5, die Zerlegung in PBr_3 und Br_2. Die ungleiche Flüchtigkeit der Zersetzungsprodukte erlaubt in beiden Fällen die Trennung derselben. Erhitzt man $SbCl_5$ oder PBr_5 in einem unvollständig geschlossenen Gefässe, so gelingt es, namentlich wenn man durch dasselbe einen Strom eines indifferenten Gases treten lässt, das leichter flüchtige Cl_2 oder Br_2 hinwegzuführen, während die schwerer flüchtigen Verbindungen $SbCl_3$ oder PBr_3 zurückbleiben oder sich in den weniger heissen Theilen des Gefässes wieder verdichten.

Durch diese und einige ähnliche Beobachtungen wurden fast gleichzeitig und unabhängig von einander drei verschiedene Chemiker,

*) Pogg. Ann. 1833, 29 (105), 223. Die angegebenen Zahlen sind die [illegible] bestimmten Gewichte des Zinnobers abgeleiteten.

**) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 12, 1118.

***) Pogg. Ann. 1833, 29 (105), 227.

†) Phil. Mag. (3) 1849, 35, 345.

S. Cannizzaro*), H. Kopp**) und A. Kekulé***), zu der Ansicht geführt, ein solcher Zerfall finde auch bei der Verflüchtigung aller der anderen Verbindungen statt, welche auf ein Atom *N*, *P*, *As*, *Sb* u. s. w. mehr als drei Atome Chlor, Brom, Jod oder Wasserstoff enthalten, also beim Fünffachchlorphosphor, beim Salmiak u. s. f.†). Diese Annahme giebt für das scheinbar aussergewöhnliche Verhalten dieser Substanzen eine sehr einfache Erklärung. Sie bilden in Wirklichkeit keine Ausnahme von der Regel Avogadro's, enthalten vielmehr im gasförmigen Zustande in gleichen Räumen ebenso viele Molekeln wie alle übrigen Gase. Aber diese Molekeln sind unter sich nicht gleich; bei den Chloriden und Bromiden z. B. hat die eine Hälfte die Zusammensetzung $SbCl_3$ oder PBr_3 etc., die andere ist Cl_2 oder Br_2 etc. Die Dichte des Gemisches muss daher das arithmetische Mittel aus den Dichtigkeiten der beiden zu gleichen Volumen mit einander gemischten Substanzen sein.

Ganz ebenso ist die Dichte des in Gas verwandelten Salmiaks (0,89) das Mittel aus der der Salzsäure (1,25) und der des Ammoniaks (0,59), und das nach Avogadro's Regel aus derselben zu $26,69 = N_{\frac{1}{2}}\, H_2\, Cl_{\frac{1}{2}}$ berechnete scheinbare Molekulargewicht ist nichts weiter als das arithmetische Mittel aus den Molekulargewichten der genannten beiden Bestandtheile:

$$N_{\frac{1}{2}}\, H_2\, Cl_{\frac{1}{2}} = \frac{NH_3 + HCl}{2} = \frac{17,01 + 36,37}{2} = 26,69.$$

Das Carbamat des Ammoniums dagegen muss, wenn es beim Uebergange in den Gaszustand nach der Gleichung:

$$N_2H_6CO_2 = NH_3 + NH_3 + CO_2$$

zu 2 Raumtheilen Ammoniak und einem Raumtheile Kohlensäureanhydrid zerfällt, ein Gas geben, dessen Dichtigkeit nur ein Drittel beträgt von der Summe der Dichtigkeiten seiner Bestandtheile (0,59 für das Ammoniak und 1,53 für die Kohlensäure). Dies ist in der That der Fall; denn es ist dieses Drittel

$$\frac{0,59 + 0,59 + 1,53}{3} = 0,90,$$

---

*) Nota sulle condensazioni di vapore, im Anhange des citirten Sunto etc.; auch: Nuovo Cimento **6**, 428, 1857.

) Lieb. Ann. 1858, **105, 390.

***) ibid. 1858, **106**, 143. Vergl. auch dessen Lehrbuch I, S. 443.

†) Vergl. auch Kopp, Jahresbericht für 1859, S. 27.

übereinstimmend mit der von H. Rose gefundenen Dichte 0,89 und das scheinbare Molekulargewicht wird:

$$N_{\frac{2}{3}}\, H_2\, C_{\frac{1}{3}}\, O_{\frac{2}{3}} = \frac{2\,.\,NH_3 + CO_2}{3} = \frac{2\,.\,17,01 + 43,89}{3} = 25,97.$$

Diese zunächst hypothetisch aufgestellten Ansichten haben sehr bald für verschiedene hierher gehörige Substanzen die experimentelle Bestätigung erhalten. So zeigte zunächst Pebal*) den Zerfall des Salmiaks, indem er durch Diffusion in einer Atmosphäre von Wasserstoff einerseits Salzsäure, andererseits Ammoniak abschied. Wanklyn und Robinson**) bewiesen in ähnlicher Weise den Zerfall des Fünffachchlorphosphors in Dreifachchlorphosphor und Chlor. Als dann H. Ste.-Claire Deville***) den Nachweis geführt zu haben glaubte, dass Chlorwasserstoff und Ammoniak bei einer Temperatur von 350°, bei welcher Salmiak gasförmig also nach der angeführten Ansicht zerfallen ist, zusammengebracht eine Steigerung der Temperatur bis auf 394,5° bewirkten, und aus dieser Wärmeentwickelung den Schluss zog, dass diese beiden Substanzen eine chemische Verbindung eingingen, der gasförmige Salmiak also eine chemische Verbindung, nicht ein Gemenge von Ammoniak und Salzsäure sei, wiederholte K. Than†) diesen selben Versuch nach einer besseren Methode und zeigte, dass eine irgend erhebliche Wärmeentwickelung, wie sie eine chemische Verbindung zu begleiten pflegt, nicht eintritt. Dies wird bestätigt durch die spätere Beobachtung von Marignac††), dass zur Verflüchtigung des Salmiaks ziemlich ebenso viel Wärme verbraucht wird, wie bei der Bildung desselben aus Ammoniak und Salzsäure sich entwickelt, mithin, den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie zufolge, bei der Verflüchtigung zugleich eine Zerlegung in die ursprünglichen Bestandtheile stattfindet.

Etwas später lieferte dann H. Ste.-Claire Deville†††), der anfangs den Zerfall aller dieser Verbindungen geleugnet hatte, selbst den Beweis, dass der Fünffachchlorphosphor zerfalle, indem

*) Lieb. Ann. 1862, **123**, 199.

) Lond. Roy. Soc. Proc. **12. 507 u. a. a. O.; s. Will, Jahresber. der Chem. für 1863, S. 38.

***) Comptes r. **56**, 729. Lieb. Ann. 1863. **127**. 108 ff. S. ibid. Bemerkungen von H. Kopp, ebenso S. 280.

†) Lieb. Ann 1864, **131**. 129.

††) Compt. rend., **68**, 877, Strecker's Jahr.-Ber. für 1868, S. 71.

†††) Compt. rend. 1866, **62**, 1157.

er zeigte, dass der Dampf dieser Verbindung die Farbe des mit einem farblosen Gase verdünnten Chlores annimmt, die um so intensiver wird, je höher die Temperatur steigt.

Jetzt wird es allgemein als zweifellos betrachtet, dass alle diese Verbindungen wirklich zerfallen, also keine Nöthigung vorliegt, weder Avogadro's Hypothese zu verwerfen, noch auch die aus derselben hergeleiteten Atomgewichte in der oben angegebenen Weise zu verkleinern.

§ 32.

Es ist aber eine Anzahl von Fällen zur Beobachtung gekommen, in welchen die Dichtigkeit dieser Stoffe im Gaszustande grösser gefunden wurde, als die mittlere Dichtigkeit der Zersetzungsprodukte sein würde, wenn der Zerfall vollständig in der oben angegebenen Weise stattfände. So fanden z. B. Deville und Troost*), abweichend von der oben angeführten Bestimmung Bineau's, für das aus Salmiak bei dessen Verdampfung entstehende Gas bei 350° C. die Dichtigkeit 1,01 und bei etwa 940° C. (dem Siedpunkte des Zinks) dieselbe zu 1,00, bezogen auf Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck, während einem Gemische aus gleichen Raumtheilen Salzsäure und Ammoniak die Dichtigkeit 0,92, einer Verbindung aber mit dem Molekulargewichte $NH_4Cl = 53{,}38$ eine solche von 1,84 zukommen würde. Aehnliches ist auch bei anderen Stoffen von verschiedenen Forschern beobachtet und dabei ausser Zweifel gestellt worden, dass die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werthen in vielen Fällen zu gross sind, als dass sie von Beobachtungsfehlern herrühren könnten.

Besonders gross sind diese Abweichungen beim Fünffachchlorphosphor, dessen Dichte gegen Luft Cahours**) bei 300° C. und darüber constant $= 3{,}66$ ermittelte, während sich die Dichtigkeit eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen PCl_3 und Cl_2 zu 3,61 berechnet. Es ist also bei und über 300° C. der Dampf völlig oder doch sehr nahe vollständig zu Dreifachchlorphosphor und Chlor zerfallen. Unter dieser Temperatur ergaben sich dagegen erheblich grössere Werthe für die Dichtigkeit. Cahours fand:

---

*) Compt. rend. 1859, **49**, 239 und 1863, **56**, 891.

) Ann. chim. phys. [3] 1847, **20, 369; Liebig und Kopp, Jahresb. 1847/48, S. 364.

Temperatur.	Dichte.	Temperatur.	Dichte.
182° C.	5,08	288° C.	3,67
190° C.	4,99	289° C.	3,69
200° C.	4,85	300° C.	3,65
230° C.	4,30	327° C.	3,66
250° C.	3,99	336° C.	3,66
274° C.	3,84		

Bestimmungen, die **Cahours** später bei 170 und 172° C. ausgeführt hat, ergaben ihm noch grössere Zahlen als die bei 182° C. angestellte.*) Er hat aber diese neuen Zahlen nicht veröffentlicht. Später hat **Würtz****) gefunden, dass der Dampf des Fünffachchlorphosphors mit Luft gemischt bei niederer Temperatur und mit PCl_3 gemischt bei Temperaturen zwischen 160 und 175° C. eine Dichtigkeit besitzt, welche viel grösser ist, als sie sein würde, wenn er zu Chlor und Trichlorid zerfiele. Insbesondere zeigen die mit Gemischen aus Dreifach- und Fünffachchlorphosphor angestellten Versuche, dass ein solches Gemisch im Dampfzustande ziemlich genau denselben Raum einnimmt, welchen der Dampf von reinem Trichlorid von gleichem Gehalt an Phosphor unter gleichen äusseren Umständen erfüllt, dass also die Quantitäten $nPCl_3 + mPCl_5$ und $(n + m) PCl_3$ bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ein ziemlich genau gleiches Volumen Dampf geben. Die Zahlen n und m schwankten in den Versuchen nicht unerheblich; doch betrug m nie mehr als die Hälfte von n. Ob über diese Grenze hinaus das Dampfgemisch dasselbe Verhalten zeigt, ist noch nicht bekannt. Diese von **Würtz** angestellten Beobachtungen lassen sich ungezwungen nur durch die Annahme erklären, dass der aus einem Gemische beider Chloride entstehende Dampf nicht mehr Molekeln bilde, als er Phosphoratome enthält, mithin nicht aus PCl_3 und Cl_2, sondern aus PCl_3 und PCl_5 bestehe***).

Darnach wird es dann sehr wahrscheinlich, dass der Dampf des Pentachlorides auch bei Temperaturen zwischen 175 und 300° C.

*) Compt. rend. 63. 14; Lieb. Ann. 1867. 141. 42.

**) Vorläufige Mittheilungen: Bull. soc. chim. April 2. 1869; Deutsche chem. Ges. Ber. 1869. 2. 162. Bull. soc. chim. Mai 20. 1870: Deutsche chem. Ges. Ber. 1870. 3. 572: vollständige Abhandlung: Compt. rend. 1873. 76, 607.

***) Eine durch das Experiment zu prüfende Folgerung aus den Versuchen von **Würtz** ist die, dass Dreifachchlorphosphor und Chlor. gasförmig zwischen 160 und 175° C. gemischt, eine bedeutende Contraction zeigen werden.

noch Molekeln von der Zusammensetzung PCl_5 enthält, während ein Theil derselben zu $PCl_3 + Cl_2$ zerfallen ist, und zwar ein um so grösserer Theil, je näher die Temperatur an 300° C. kommt, wo alle vorher vorhanden gewesenen Theilchen PCl_5 zerfallen sind. Diese Annahme ist in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Ste.-Claire Deville und der von Würtz, nach welchen dieser Dampf um so weniger die Farbe des Chlores zeigt, je dichter er ist.

§ 33.

Bei einigen Stoffen, welche sich ähnlich wie die soeben besprochenen verhalten, hat man noch festere Anhaltspunkte für die Erklärung ihrer abnorm erscheinenden Dichtigkeiten im Dampfzustande gewonnen. Dies gilt besonders von den Verbindungen des Amylens C_5H_{10} mit HCl, HBr und HJ, deren höchst interessantes Verhalten A. Würtz entdeckte und untersuchte. Das Bromwasserstoff-Amylen*) $C_5H_{11}Br$ z. B. zeigt nach den Untersuchungen von Würtz**) beim Drucke einer Atmosphäre zwischen 150 und 180° C. die Dampfdichte 5,2 gegen Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur, entsprechend dem Molekulargewichte $C_5H_{11}Br = 150{,}6$. Steigert man aber die Temperatur, so nimmt die Dichte ab, erst langsam, dann rasch und zuletzt wieder langsam, bis sie bei 360° nur noch 2,6 ist, verglichen mit der von gleich temperirter Luft unter demselben Drucke. Die letzte Dichte ist die eines Gemenges aus gleichen Raumtheilen C_5H_{10} und HBr, welche Bestandtheile Würtz in der That als in dem Dampfe vorhanden nachweisen konnte. Hiernach ist es unzweifelhaft, dass die unter 180° C. mit dem Molekulargewichte $C_5H_{11}Br$ unzersetzt flüchtige Verbindung bei 360° C. vollständig zu C_5H_{10} und HBr zerfallen ist, welche sich bei niederer Temperatur wieder vereinigen.

Dieser eigenthümliche, mit steigender Temperatur zu- und mit fallender abnehmende Zerfall einer Verbindung ist als eine ziemlich häufig vorkommende Erscheinung von H. Ste.-Claire Deville mit dem besonderen Namen der Dissociation bezeichnet worden. Wir werden in dem vom chemischen Umsatze durch die Wirkung der Wärme handelnden Abschnitte des dritten Buches uns näher mit derselben beschäftigen.

---

*) jetzt gewöhnlich Bromid des Dimethyl-Aethyl-Carbinol's genannt.
) Ad. Würtz, Compt. rend. **60, 728; Lieb. Ann. 1865, **135**, 315.

§ 34.

Die bisherige Darstellung der Mittel, welche wir gegenwärtig zur Feststellung des Atomgewichtes besitzen, enthält noch eine Lücke. Die Regel nämlich, dass die kleinste in der Molekel einer Verbindung vorkommende Menge eines Grundstoffes als das Atom desselben betrachtet werde, ist offenbar nicht zureichend. Sie setzt voraus, dass uns für jedes Element wenigstens eine von denjenigen Verbindungen im Gaszustande bekannt sei, welche in der Molekel nur ein Atom, also unter allen überhaupt möglichen Verbindungen die geringste Menge dieses Elementes in einem bestimmten Volumen enthalten, oder mit anderen Worten, in welchen das betreffende Element in der grösstmöglichen Verdünnung, der geringsten Condensation vorkommt.

Wir werden aber vielleicht niemals mit absoluter Sicherheit behaupten können, dass uns für jedes Element eine solche Verbindung bekannt sei. Namentlich ist die Wahrscheinlichkeit, dass die im Gaszustande bekannten Verbindungen gerade dieser Bedingung genügen, nicht gross in allen den Fällen, wo nur eine sehr geringe Zahl gasförmiger Verbindungen eines Elementes bekannt ist*).

Die Kenntniss der Molekulargrösse, d. h. der Dichte im Gaszustande, ist streng genommen nur ausreichend, für den Werth des Atomgewichtes eine Maximalgrenze zu bestimmen. Da wir als Atom diejenige Grösse betrachten, welche durch chemische Zersetzung nicht weiter getheilt wird, so kann das Atom eines Elementes nicht grösser sein, als die Quantität dieses Elementes, welche in der Molekel irgend einer Verbindung enthalten ist. Wenn z. B., in der oben angegebenen Einheit ausgedrückt, jede uns bekannte Sauerstoffverbindung mindestens 15,96 Gewichtseinheiten Sauerstoff in der Molekel enthält, so schliessen wir, dass das Atom des Sauerstoffes nicht mehr als 15,96 Einheiten wiegen könne. Es ist aber a priori nicht erwiesen, dass diese Quantität nicht etwa aus zwei oder mehr mit einander fest verbundenen Atomen bestehe, demnach das Atomgewicht des Sauerstoffes vielleicht doch = 7,98 also rund = 8 zu setzen sei, wie es lange Zeit hindurch in Wirklichkeit angenommen worden ist. Wahrscheinlich ist dieses freilich nach § 27 durchaus nicht.

Es geschieht selten in den theoretischen Naturwissenschaften, dass ein allgemeines Ergebniss der Spekulation, ein aus dem em-

*) Vergl. a. § 24.

pirischen Materiale gefolgertes Princip, sichere Geltung gewinnt, so lange es nur von einem einzigen Gesichtspunkte aus abgeleitet werden kann. Der Werth einer solchen theoretischen Folgerung steigt aber sofort ausserordentlich, sobald man auf ganz verschiedenen Wegen ungezwungen zu demselben Resultate gelangt.

Dies gilt in vollem Maasse auch von den aus der Dichtigkeit der Gase und Dämpfe gefolgerten Atomgewichten. Die Kenntniss der Dichte erlaubt zwar noch etwas weiter gehende Folgerungen über die relative Masse der Atome, als wir im vorhergehenden gezogen haben; aber die auf dem angegebenen Wege bestimmten Werthe der Atomgewichte würden für uns nicht den an Sicherheit grenzenden Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben, wenn sie nicht, wie Cannizzaro in klarer und überzeugender Weise gezeigt hat*), eine Bestätigung fänden in ihrer gesetzmässigen Beziehung zu einer anderen wesentlichen Eigenschaft der Materie, zur specifischen Wärme. Die Kenntniss der letzteren bildet daher ein zweites wichtiges Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

---

*) Sunto di un corso di filosofia chimica. Pisa 1858; s. a. Kopp und Will, Jahresbericht für 1858, S. 11 ff.

III. Die Bestimmung der Atomgewichte aus der Wärmecapacität im starren Zustande.

§ 35.

Bereits 1819 gelangten Dulong und Petit*) durch ihre sorgfältigen Messungen der specifischen Wärme von 13 chemisch einfachen Stoffen zu dem so interessanten als wichtigen Ergebnisse, dass die (auf die Gewichtseinheit bezogene) specifische Wärme dieser Elemente dem Atomgewichte derselben umgekehrt proportional, mithin der in der Gewichtseinheit enthaltenen Anzahl von Atomen geradezu proportional sei. Sie berechneten durch Multiplication der für die specifische Wärme gefundenen Werthe mit den Atomgewichten die relative Wärmecapacität der Atome selbst und fanden, dass die so erhaltenen Produkte von specifischer Wärme und Atomgewicht für alle untersuchten Elemente gleich seien. Sie folgerten daraus das allgemeine Gesetz:

„Die Atome aller einfachen Körper haben genau die-„selbe Capacität für die Wärme."

Die Einfachheit dieses von Dulong und Petit aufgestellten Naturgesetzes konnte die Erwartung hervorrufen, dasselbe werde bei den Chemikern sofortige Anerkennung und freudige Aufnahme finden. Aber der vorsichtige Skepticismus der Chemiker liess ihm diese keineswegs unmittelbar und rückhaltslos zu Theil werden. Und in der That wäre eine solche Anerkennung vorschnell und übereilt gewesen.

In der richtigen Erwägung, dass die chemische Analyse nicht allein und endgültig über die Grösse des Atomgewichtes entscheiden könne, vielmehr immer die Wahl zwischen mehren, zu einander in einfachen rationalen Verhältnissen stehenden Zahlen offen lasse,

*) Recherches sur quelques points importans de la théorie de la chaleur, Ann. chim. phys. 10, 395—413.

hatten Dulong und Petit, um ihrem Gesetze für alle untersuchten Elemente Gültigkeit zu verschaffen, für vier Metalle, nämlich Wismuth, Platin, Silber und Kobalt, statt des bis dahin gebräuchlichen Atomgewichtes, ein Multiplum oder Submultiplum substituirt und ausserdem die Atomgewichte aller Metalle im Verhältniss zu dem des Schwefels auf die Hälfte der Berzelius'schen Werthe erniedrigt. Diese vorgeschlagenen Aenderungen der Atomgewichte, die bis auf zwei später durchdrangen, stiessen damals auf Bedenken, wenn auch nicht auf geraden Widerspruch. Berzelius namentlich, die erste Autorität auf diesem Gebiete, forderte mit Recht zunächst eine weitere Ausdehnung der Untersuchungen, indem er sagte*): „Versucht man diese Ideen auch auf zusammengesetzte Körper zu übertragen, und bestätigt sich auch hier das Resultat, so wird es die Grundlage einer der schönsten Seiten der chemischen Theorie ausmachen."

§ 36.

Dieser Forderung zu genügen, war Dulong und Petit nicht gelungen. Den ersten erfolgreichen Schritt zu diesem Ziele that F. Neumann, indem er 1831 zeigte**), dass auch aequivalente Mengen analog zusammengesetzter Verbindungen gleiche Wärmecapacität haben, und dass diese Gleichheit nicht etwa durch die bei ähnlich zusammengesetzten Stoffen häufig gleiche Krystallform bedingt wird, vielmehr auch ungleich krystallisirende Verbindungen gleicher Zusammensetzung (z. B. Kalkspath und Arragonit) gleiche Capacität haben.

Neumann versuchte nicht, das von ihm für verschiedene Gruppen von Verbindungen entdeckte Gesetz mit dem von den französischen Forschern für die Elemente gefundenen in unmittelbare Beziehung zu bringen. Diesen Versuch wagte, aber mit entschiedenem Unglück, Avogadro, der bald nachher***) zahlreiche, aber weniger zuverlässige†) Bestimmungen der specifischen Wärme sowohl einfacher als zusammengesetzter Stoffe veröffentlichte.

---

*) in seinem ersten Jahresberichte, deutsche Ausgabe, S. 19; auch noch im 21. Jahresberichte, S. 6, spricht er seine Bedenken aus gegen die von Regnault aus seinen Bestimmungen der spec. Wärme gezogenen Folgerungen.

) Untersuchung über die specifische Wärme der Mineralien. Pogg. Ann. **23, 1.

***) Aus den Memorie della Società italiana delle Scienze T. **20** in den Ann. chim. phys. 1834, **55**, 80 und **57**, 113.

†) Siehe u. a. Regnault's Kritik, Ann. chim. phys. 1840, **73**, 10.

Die Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen der specifischen Wärme der Verbindungen und der ihrer Bestandtheile hat sich erst nach und nach, und nicht ohne mancherlei Irrthümer durchzumachen, durch die Arbeiten verschiedener Forscher, besonders von R. Hermann, V. Regnault, de la Rive und Marcet, H. Schröder, A. C. Woestyn, H. Kopp*) und H. F. Weber entwickelt und ist auch jetzt noch nicht als völlig abgeschlossen zu betrachten.

§ 37.

Je weiter die Untersuchungen über die specifische Wärme fortschritten, desto deutlicher zeigte sich, wie sehr die Vorsicht gerechtfertigt war, mit der Berzelius und die seiner Autorität folgenden Chemiker die aus den Bestimmungen jener Eigenschaft hergenommenen Vorschläge zu Aenderungen der Atomgewichte aufnahmen.

Zunächst waren es die Schwierigkeit der Untersuchung, die durch dieselbe bedingte Unsicherheit der Ergebnisse**) und Ungewissheit über die Reinheit der untersuchten Stoffe, die zur Vorsicht mahnten. Mit der wachsenden Sicherheit der Methoden wuchs andererseits die Erkenntniss, dass die specifische Wärme selbst keine constante, vielmehr eine sehr veränderliche Grösse sei, dass folglich, was schon Avogadro 1834 aussprach***) und auch Regnault ausführte†), das Dulong-Petit'sche Gesetz nur angenähert gelten könne.

Die Wärmecapacität, wie sie die Beobachtung ergiebt, wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur; sie ist bei einer und derselben Substanz im flüssigen Zustande grösser, in einigen Fällen, z. B. beim Wasser und beim Jod sogar doppelt so gross, als im festen, in durch Hämmern verdichteten Metallen kleiner als in ausgeglühten; allotrope Zustände eines und desselben Stoffes haben manchmal ganz verschiedene Capacität; so zeigt z. B. unter gleichen äusseren Umständen der Kohlenstoff in seinen Modificationen als Diamant und Graphit verschiedene Capacitäten.

---

*) Ueber den Antheil, den diese u. a. Forscher an dieser Entwickelung genommen, s. die historische Einleitung zu Kopp's Untersuchungen über die spec. Wärme, Lieb. Ann. 1864. **3.** Suppl.-Bd., S. 5, ff.

**) Dulong und Petit fanden z. B. die spec. W. des metallischen Kobalt um fast die Hälfte ihres Werthes zu gross und folgerten daraus, das Atomgewicht müsse auf $^2/_3$ des bis dahin angenommenen Werthes reducirt werden.

***) a. a. O., **55**, 80.

†) a. a. O., **73**, 66.

Alle diese Verhältnisse mussten erst durch umfassende zuverlässige Beobachtungen aufgeklärt werden, ehe die theoretische Chemie aus den Entdeckungen von Dulong und Petit und Neumann dauernden Nutzen zu gewinnen vermochte. Diese Möglichkeit herbeigeführt zu haben ist vor allen das Verdienst Regnault's, der seit 1840 durch zahlreiche Beobachtungen*) die Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes für eine grosse Zahl von Elementen nachwies und das Neumann'sche Gesetz erheblich erweiterte und ausdehnte. Die von Regnault für die specifische Wärme gefundenen Zahlenwerthe bilden seitdem die wesentliche Grundlage aller theoretisch-chemischen Spekulationen über die Beziehung zwischen Wärmecapacität und Atomgewicht.

Durch die Bemühungen Regnault's wurde es ausser Zweifel gestellt, dass wir dem von Dulong und Petit aufgestellten Gesetze mit grosser Annäherung Gültigkeit zuerkennen dürfen für die weit überwiegende Mehrzahl (etwa vierzig) der bis jetzt untersuchten Elemente, dass wir also für diese Elemente diejenige stöchiometrische Quantität als Atomgewicht betrachten können, welche mit der specifischen Wärme multiplicirt für alle Elemente nahezu dasselbe Produkt liefert. Dieses Produkt stellt die Wärmecapacität des Atomes dar, die gewöhnlich kurz als Atomwärme bezeichnet wird. Nimmt man für die Atomgewichte das des Wasserstoffes zur Einheit und für die Wärmecapacitäten die des flüssigen Wassers, so liegt der Zahlenwerth dieses Produktes zwischen den Zahlen *5* und *7*; er ist für die meisten Elemente etwas grösser als *6*, nämlich etwa *6,4*. Bezieht man dagegen die Atomgewichte, wie Berzelius that, auf das des Sauerstoffes = *100*, so schwanken die Werthe des Produktes um die Zahl *40*. Dabei ist jedoch immer vorausgesetzt, dass die Wärmecapacität derselben unter analogen Verhältnissen gemessen werde, insbesondere im festen Aggregatzustande und bei Temperaturen, welche weit unter dem Schmelzpunkte der Substanz liegen. Die Abweichungen sind meist um so grösser, je weniger dieser Bedingung genügt werden konnte.

Es blieben aber auch nach den Arbeiten Regnault's noch einige Elemente übrig, für welche diejenige stöchiometrische Quantität, die mit der in üblicher Weise bestimmten Wärmecapacität das von der Dulong-Petit'schen Regel geforderte Produkt giebt, nicht wohl das Atomgewicht darstellen konnte. Die specifische

*) Ann. chim. phys. 1840, **73**, 5; [3] 1840, **1**, 129; 1843, **9**, 322 und spätere Abhandlungen in den Compt. rend. und den Ann. chim. phys.

Wärme dieser Elemente wurde dann von H. F. Weber*) mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen, welche auch diese Elemente dem Gesetze von Dulong und Petit unterordnete, zugleich aber zeigte, dass dieses Gesetz nur innerhalb eines bestimmten, nicht nur nach oben, sondern auch nach unten begrenzten Temperaturintervalles Gültigkeit hat.

§ 38.

Die specifische Wärme der Elemente Bor, Kohlenstoff und Silicium war vor Weber's Arbeit nur für Temperaturen zwischen Schmelz- und Siedpunkt des Wassers bestimmt und dabei sehr viel kleiner gefunden worden, als sie nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die nach Avogadro's Regel bestimmten Atomgewichte hätte sein sollen. Man hatte aber nicht nur für verschiedene allotrope Modificationen eines und desselben Elementes, sondern auch für eine und dieselbe Modification hatten verschiedene Forscher sehr verschiedene Werthe erhalten. Durch eine genaue Vergleichung aller ausgeführten Bestimmungen wurde Weber zu der Ansicht geführt, der Grund der bis dahin unerklärten Unterschiede der gefundenen Werthe möchte in einer sehr starken Veränderlichkeit der specifischen Wärme dieser Elemente mit der Temperatur zu suchen sein. Ausgedehnte Versuchsreihen, in welchen die specifische Wärme des Kohlenstoffes für sehr verschiedene zwischen — 80° und + 1060° C. liegende Temperaturen, die des Bor's und die des Siliciums für solche zwischen — 80° und + 260° C. bestimmt wurde, bestätigten nicht nur diese Ansicht, sondern zeigten auch, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur die specifische Wärme nahezu constant wird und dann dem Dulong-Petit'schen Gesetze entspricht. Diese Grenze liegt für das Silicium bei etwa 200° C., für die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffes aber erst in der Rothgluth bei etwa 600° C. Für Bor wurde sie durch das Experiment nicht direkt ermittelt; die angestellten Beobachtungen zeigen aber eine solche

*) Die specifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium. I. Abhandlung: Die Abhängigkeit der spec. Wärme der isolirten Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium von der Temperatur; von Dr. H. F. Weber. Stuttgart, Mezler, 1874; Pogg. Ann. 1875, **154**, 367. Vorläufige Mittheilung eines Theiles dieser Arbeit: Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1872, **5**, 303.

Uebereinstimmung im Verhalten des Bor's mit dem des Kohlenstoffes, dass mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit auch für das Bor die Grenze bei etwa 500 bis 600° C. angenommen werden kann. Zugleich bestätigte Weber die Wahrnehmung früherer Forscher, dass von den allotropen Modificationen des Kohlenstoffes der Graphit unterhalb der beginnenden Rothgluth eine erheblich grössere Wärmecapacität besitzt, als der Diamant; er fand aber, dass in der Glühhitze dieser Unterschied so klein wird, dass er mit Sicherheit nicht mehr gemessen werden konnte. Entgegen den früheren Angaben zeigte aber Weber, dass zwischen Graphit, dichter fosssiler Kohle (von Wunsiedel) und poröser Holzkohle ein merklicher Unterschied der specifischen Wärme nicht besteht, der Kohlenstoff also in thermischer Beziehung nur zwei Modificationen zeigt, die durchsichtige und die undurchsichtige, welche in der Glühhitze, wo ihr optischer Unterschied verschwindet, auch thermisch fast vollständig zusammenfallen. Bor und Silicium scheinen sich ähnlich zu verhalten.

Eine grosse Veränderlichkeit mit der Temperatur zeigt nach Beobachtungen von Nilson und Pettersson*) auch die specifische Wärme des Berylliums. Sie nimmt mit steigender Temperatur zwar nicht so rasch zu wie die von Bor und Kohlenstoff, jedoch rascher als die des Siliciums.

Nachstehende Tafel enthält für die in Spalte I angegebenen Elemente und deren Modificationen in Spalte II unter c den für die in Spalte III unter t aufgeführte Temperatur von Weber, bez. Nilson und Pettersson, gefundenen Werth der specifischen Wärme, bezogen auf die des flüssigen Wassers von 0° C. als Einheit. Die Zahlen unter c geben also an, welcher Theil einer Wärmeeinheit erforderlich ist, um die Gewichtseinheit der betreffenden Substanz von der Temperatur t^0 auf $(t+1)^0$ C. zu erwärmen. Da die Werthe von c sich der unmittelbaren Beobachtung entziehen, so wurden dieselben durch eine zweckmässige Interpolation aus den bei der Abkühlung oder Erwärmung um bestimmte Temperaturintervalle abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemengen berechnet. Weil die zur Zeit von Weber's Arbeit für ziemlich reines Bor gehaltenen octaëdrischen Krystalle nach Hampe's Untersuchung**) eine nach der Formel $C_2Al_3B_{48}$ zusammengesetzte Ver-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1451, 1784.

) Liebig's Ann. 1876, **183, 98.

...ng mit 13,00% *Al*, 3,78% *C* und 83,22% *B* bilden, hab...
... Spalte IIa aufgeführten, von Weber gefundenen W...
...ines Bor umgerechnet, unter der Voraussetzung, dass die
Beobachtungen von V. Regnault und H. Kopp anschei...
...falls mit der Temperatur etwas wachsende specifische W...
...Aluminiums bei 0° $c = 0{,}20$ und $c = 0{,}23$ bei 233° C...
...einen aber der Temperatur proportional veränderlich, und
...specifische Wärme des Kohlenstoffes in diesen Krystaller...
...Diamantes sei. Die so berechneten Werthe von *c* sin...
...te II angegeben. Auch die von Nilson und Petter...
...ndenen Zahlen sind von diesen Autoren auf reines Beryl...
...rechnet. Spalte IV zeigt unter Δc die Zunahme der specifis...
... für 1° C. in dem betreffenden Temperaturintervall, Spal...
... *A* das nach Avogadro's Regel bestimmte Atomgev...
... unter *A* . *c* das Produkt desselben und der specifis...
...

	IIa c'	II c	III t	IV Δc	V A	
[illegible]	0,1915	0,196	− 39°,6		10,9	
				0,000800		
	0,2382	0,249	+ 26,6		"	
				0,000788		
	0,2737	0,289	+ 76,7		"	
				0,000757		
	0,3069	0,326	+ 125,8		"	
				0,000675		
	0,3378	0,360	+ 177,2		"	
				0,000543		
	0,3663	0,391	+ 233,2		"	
[illegible]	—		− 50°,5		11,97	
		0,0635		0,000802		
	—		− 10,6		"	
		0,0955		0,000812		
	—		+ 10,7		"	
		0,1128		0,000837		
			+ 33,4		"	
		0,1318		0,000859		
			+ 58,3		"	
		0,1532		0,000856		

I	II c	III t	IV Δc	V A	VI $A \cdot c$
a) Diamant	0,1765	+ 85°,5		11,97	2,12
			0,000831		
„	0,2218	+ 140,0		„	2,66
			0,000779		
„	0,2733	+ 206,1		„	3,28
			0,000716		
„	0,3026	+ 247,0		„	3,63
			—		
„	0,4408	+ 606,7		„	5,29
			—		
„	0,4489	+ 806,5		„	5,39
			—		
„	0,4589	+ 985,0		„	5,51
b) Graphit	0,1138	— 50°,3		„	1,37
			0,000749		
„	0,1437	— 10,7		„	1,73
			0,000777		
„	0,1604	+ 10,8		„	1,93
			0,000764		
„	0,1990	+ 61,3		„	2,39
			0,000715		
„	0,2542	+ 138,5		„	3,05
			0,000672		
„	0,2966	+ 201,6		„	3,56
			0,000596		
„	0,3250	+ 249,3		„	3,88
			—		
„	0,4454	+ 641,9		„	5,35
			—		
„	0,4539	+ 822,0		„	5,45
			—		
„	0,4670	+ 977,9		„	5,50
Silicium, kryst.	0,1360	— 39°,8		28	3,81
			0,000550		
„	0,1697	+ 21,6		„	4,75
			0,000382		
„	0,1833	+ 57,1		„	5,13
			0,000235		
„	0,1901	+ 86,0		„	5,32
			0,000148		
„	0,1964	+ 128,7		„	5,50
			0,000085		

I	II c	III t	IV Δc	V A	VI $A.c$
Silicium kryst.	0.2011	- 184°.3		28	5.63
			0.000038		
„	0.2029	- 232.4		„	5.68
Beryllium*)	0.3975	- 23°		9,1	3,62
			0,00101		
	0.4482	- 73		„	4,08
			0.00085		
	0.5193	- 157		„	4,73
			0.00063		
	0.5819	- 257		„	5,29

Obschon nach den Untersuchungen Weber's die älteren Bestimmungen der specifischen Wärme der drei Elemente für die Ermittelung der Atomgewichte nicht mehr verwerthet werden können, mögen sie doch hier, der Vollständigkeit wegen, eine Stelle finden, jedoch mit Ausnahme der mit poröser Kohle angestellten, welche zu grosse Zahlen ergaben, weil durch Einsaugen des Wassers in die Kohle viel Wärme erzeugt wird. (S. H. F. Weber a. a. O. S. 41 ff.) Die Anordnung nachstehender Tafel ist die gleiche, wie die der vorigen, nur dass Spalte IV die Namen der Beobachter in den Abkürzungen: Rg für V. Regnault**), Kp für H. Kopp***), BW für Bettendorf und Wüllner†), MD für Mixter und Dana††) angiebt. Die in Spalte III angegebenen Werthe von t sind unter der nach Weber's Arbeit zwar nicht ganz streng richtigen, aber als Annäherung zulässigen Voraussetzung berechnet, dass die spec. Wärme innerhalb der Temperaturgrenzen, zwischen denen sie gemessen wurde, eine lineare Function der Temperatur sei.

*) Die Werthe der wahren spec. Wärme sind von mir aus denen der durchschnittlichen berechnet. (Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1784.)

) Ann. chim. phys. [3] 1841, **1, 202—205; 1861, **63**, 24—38; [4] 1866, [illegible] ff.

***) Lieb. Ann. 1864 und 1865. **3**. Suppl.-Bd., S. 63—73.

†) Pogg. Ann. 1868, **133**. Bezüglich der Berechnung dieser Beobachtungen s. H. F. Weber a. a. O., S. 5.

††) Lieb. Ann. 1873, **169**, 388.

I	II c	III t	IV Beob.	V A	VI $A.c$
Bor, amorph	0,254	+ 36°	Kp 1864	B = 10,9	2,8
„ krystallisirt	0,230	+ 36	„ „	„ „	2,5
„ „ *)	0,252	+ 50	MD 1873	„ „	2,7
„ „	0,262	+ 54	Rg 1861	„ „	2,9
„ „	0,225	+ 55	„ „	„ „	2,5
„ „	0,257	+ 57	„ „	„ „	2,8
„ „graphitisch“	0,235	+ 58	„ „	„ „	2,6
Kohlenstoff:					
a) Diamant	0,143	+ 47°	BW 1868	C = 11,97	1,7
„	0,147	+ 54	Rg 1841	„ „	1,8
b) Hochofengraphit	0,165	+ 36	Kp 1864	„ „	2,0
„	0,186	+ 45	BW 1868	„ „	2,2
„	0,197	+ 55	Rg 1841	„ „	2,4
c) natürl. Graphit	0,174	+ 36	Kp 1864	„ „	2,1
„	0,188	+ 46	BW 1868	„ „	2,3
„	0,198	+ 57	Rg. 1866	„ „	2,4
Silicium, geschmolzen	0,138	+ 35	Kp 1864	Si = 28	3,9
„ „	0,166	+ 60	Rg 1861	„ „	4,6
„ krystallisirt	0,165	+ 35	Kp 1864	„ „	4,6
„ „ **)	0,171	+ 50	MD 1873	„ „	4,8
„ „	0,173	+ 60	Rg 1861	„ „	4,8

§ 39.

Bei keinem der übrigen bis jetzt auf ihre Wärmecapacität im starren Zustande untersuchten Elemente ist eine so grosse Veränderlichkeit derselben, wie bei den im vorigen Paragraphen besprochenen, beobachtet worden. So weit die Beobachtungen reichen, wächst ihre specifische Wärme zwar ebenfalls mit steigender Temperatur, jedoch nur etwa in dem Grade, wie die des Kohlenstoffes in und oberhalb der Rothgluth und die des Siliciums von etwa 200° C. an aufwärts. Nur in der Nähe des Schmelzpunktes und bei solchen Elementen, welche vor dem Schmelzen erweichen, schon ziemlich weit unterhalb desselben zeigt sich in der Regel eine stärkere Zunahme der Wärmecapacität mit steigender Temperatur. Die hinreichend weit unterhalb des Schmelzpunktes be-

*) Das Bor wurde analysirt und die Wärmecapacität der Verunreinigungen in Abzug gebracht.

**) Das Silicium wurde analysirt und die Capacität der Verunreinigungen in Abzug gebracht.

stimmte specifische Wärme gehorcht dem Gesetze von Dulo
und Petit; d. h. es lässt sich für jedes Element eine stöchion
trische Quantität, das thermische Atomgewicht, angeben, der
Produkt mit der specifischen Wärme, die Atomwärme, für a
Elemente nahezu denselben Werth hat.

Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht aller der Elemen
deren Capacität im festen Aggregatzustande bis jetzt mit einig
Sicherheit bestimmt wurde*). Spalte I zeigt wieder den Nam
des Elementes; Spalte II unter *c* die specifische Wärme desselb
bezogen auf die des flüssigen Wassers als Einheit für die
Spalte III unter *t* angegebene Temperatur**); Spalte IV d
Namen des Beobachters in den Abkürzungen: Rg für Regnault**
Kp für Kopp†), N für Neumann††), BW für Bettendorf u
Wüllner†††), Bn für Bunsen§), Wb für H. F. Weber§§), M
für Mixter und Dana§§§), H für Hillebrandʒ), Ni für Nilso
NP für Nilson und PetterssonϷ), Bt für Berthelot♃), Z f
Zimmermann♂); Spalte V unter *A* diejenige stöchiometrisc
Quantität, welche als Atomgewicht (bezogen auf 1 Atom Wass
stoff als Einheit) angenommen werden muss, damit das Produ
derselben und der specifischen Wärme der Zahl *6,4* so nahe w
möglich komme; Spalte VI enthält unter *A . c* den Zahlenwer
des Produktes aus dem Atomgewicht und der specifischen Wärn
die Atomwärme.

---

*) Eine sehr vollständige Zusammenstellung der Bestimmungen fin
sich auch in Nr. 276 der Smithsonian Miscellaneous Collections; the Consta
of Nature, part. II, compiled by F. W. Clarke, Washington 1876.

**) Diese Temperatur *t* ist in der Regel das arithmetische Mittel aus
Grenzen, zwischen denen die specifische Wärme bestimmt wurde; für *B, C,*
Be s. § 38.

***) Ann. chim. phys. [2] 1840, **73**, 5; [3] 1841, **1**, 129; 1843, **9**, 3
1849, **26**, 261; 1853, **38**, 129; 1856, **46**, 257; 1861, **63**, 5; 1862, **67**, 427.

†) Lieb. Ann. 1863, **126**, 362; 1864 und 1865, **3**. Suppl.-Bd., 1 und 2

††) Pogg. Ann. 1865, **126**, 123.

†††) Pogg. Ann. 1868, **133**, 293. Bezüglich der Berechnung dieser Be
achtungen s. H. F. Weber an d. a. Orte.

§) Pogg. Ann. 1870, **141**, 1.

§§) a. d. S. 84 a. O.

§§§) Lieb. Ann. 1873, **169**, 388.

ʒ) Pogg. Ann. 1876, **158**, 71 ff.

Ϸ) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 381; Nov. Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser.
Mai 1878; Wied. Ann. **4**, 554.

♃) Ann. chim. phys [5], 1878, **15**, 242.

♂) Ber. d. d. chem. Ges. 1882, 847.

I	II *c*	III *t*	IV Beob.	V *A*	VI *A . c*
Lithium	0,941	+ 64° C.	Rg	Li = 7,01	6,6
Bor, kryst. *)	0,366	+ 233°	Wb	B = 10,9	4,3
„ „	0,5 (?)	+ 600°	„ ‡)	„ „	(5,5)
Beryllium	0,582	+ 257°	NP	Be = 9,1	5,3
Kohlenstoff:					
a) Diamant	0,459	+ 985°	Wb	C = 11,97	5,5
b) Graphit	0,467	+ 978°	„	„ „	5,5
Natrium	0,293	— 14°	Rg	Na = 22,99	6,7
Magnesium	0,245	+ 36°	Kp	Mg = 23,94	5,9
„	0,250	+ 60°	Rg	„ „	6,0
Aluminium	0,202	+ 37°	Kp	Al = 27,0	5,5
„	0,214	+ 60°	Rg	„ „	5,8
Silicium, krystallisirt . .	0,203	+ 232°	Wb	Si = 28	5,7
Phosphor, gelb	0,174	— 34°	Rg	P = 30,96	5,4
„ „	0,189	+ 19°	„	„ „	5,9
„ roth	0,170	+ 67°	„	„ „	5,3
Schwefel, rhomb. . . .	0,163	+ 31°	Kp	S = 31,98	5,2
„ „ . . .	0,171	+ 50°	Bn	„ „	5,5
„ „ . . .	0,178	+ 67°	Rg	„ „	5,7
„ geschmolzen. .	0,203 **)	+ 56°	„	„ „	6,5
Kalium	0,166	— 34° †)	„	K = 39,03	6,5
Calcium	0,170	+ 50°	Bn	Ca = 39,91	6,8
Chrom	0,100 ††)	+ 36°	Kp	Cr = 52,4	5,2 ††
Mangan †††)	0,122	+ 55°	Rg	Mn = 54,8	6,7
Eisen	0,112	+ 31°	Kp	Fe = 55,9	6,3
„	0,114	+ 58°	Rg	„ „	6,4
Kobalt §)	0,107	+ 55°	„	Co = 58,6	6,3
Nickel §)	0,108	+ 55°	„	Ni = 58,6	6,4
Kupfer	0,0930	+ 35°	Kp	Cu = 63,2	5,9
„	0,0952	+ 58°	Rg	„ „	6,0
Zink	0,0932	+ 33°	Kp	Zn = 64,9	6,1
„	0,0935	+ 50°	Bn	„ „	6,1
„	0,0955	+ 55°	Rg	„ „	6,2

*) s. oben S. 85 u. 86.

‡) hypothetische Annahme; vgl. § 38.

**) zu gross durch Wärmeabgabe bei Aenderung des Zustandes.

†) Zwischen —78° und einer nicht angegebenen mittleren Temperatur, wahrscheinlich +10°, beobachtet.

††) Die Zahl wurde zu klein beobachtet aus dem a. a. O. S. 77 von Kopp angegebenen Grunde.

†††) wenig Silicium enthaltend; ein viel Silicium und Kohle enthaltendes Präparat gab c = 0,133.

§) und §) die kleinsten beobachteten Werthe; kohlehaltige Präparate gaben grössere Zahlen bis zu 0,116 und 0,117.

I	II c	III t	IV Beob.	V A
Gallium	0,079	+ 17°§)	Bt	Ga = 69,9
Arsen, amorph	0,0758*)	+ 45°	BW	As = 74,9
„ krystallisirt	0,0830*)	+ 45°	„	„ „
„ „	0,0814	+ 55°	Rg	„ „
„ „	0,0822	+ 56°	N	„ „
Selen, amorph**)	0,0746	— 9°	Rg	Se = 78,9
„ krystallisirt	0,0745	— 5°	„	„ „
„ „	0,0840*)	+ 42°	BW	„ „
„ „	0,0861	+ 61°	N	„ „
„ „	0,0762	+ 59°	Rg	„ „
Brom, starr	0,0843	— 51°	„	Br = 79,76
Zirconium	0,0662	+ 50°	MD	Zr = 90,4
Molybdän***)	0,0722	+ 55°	Rg	Mo = 95,9
Ruthenium	0,0611	+ 50°	Bn	Ru = 103,5
Rhodium †)	0,0580	+ 55°	Rg	Rh = 104,1
Palladium	0,0593	+ 55°	„	Pd = 106,2
Silber	0,0560	+ 36°	Kp	Ag = 107,66
„	0,0559	+ 50°	Bn	„ „
„	0,0570	+ 55°	Rg	„ „
Kadmium	0,0542	+ 37°	Kp	Cd = 111,7
„	0,0548	+ 50°	Bn	„ „
„	0,0567	+ 55°	Rg	„ „
Indium	0,0570	+ 50°	Bn	In = 113,4
Zinn	0,0548	+ 34°	Kp	Sn = 117,4
„	0,0559	+ 50°	Bn	„ „
„	0,0562	+ 55°	Rg	„ „
Antimon	0,0523	+ 31°	Kp	Sb = 120
„	0,0495	+ 50°	Bn	„ „
„	0,0508	+ 55°	Rg	„ „
Jod	0,0541	+ 59°	„	J = 126,53
Tellur	0,0475	+ 36°	Kp	Te = 126,3
„	0,0474	+ 55°	Rg	„ „
Lanthan	0,0449	+ 50°	H	La = 138,5

§) zwischen 23 u. 12° C., also innerhalb sehr enger Grenzen.

*) Die von Bettendorf und Wüllner gefundenen Zahlen sind zu aus dem von Weber a. a. O. S. 5 angegebenen Grunde.

**) Zwischen + 20° und + 40° fanden Bettendorf und Wü c = 0,095, A . c = 7,4, Regnault zwischen + 18° u. + 77° c = 0,1026, A . c zwischen + 19° und + 85° c = 0,1036, A . c = 8,1. Diese Zahlen sind zu durch die latente Wärme, welche das amorphe Selen aufnimmt, ind erweicht, lange bevor es schmilzt.

***) kohlenstoffhaltig.

†) ein anderes von R. als iridiumhaltig angesehenes Präparat gab c = (

I	II c	III t	IV Beob.	V A	VI $A.c$
Didym	0,0456	+ 50°	H	Di = 145	6,6
Cer	0,0448	+ 49°	„	Ce = 141	6,3
Wolfram	0,0334	+ 55°	Rg	Wo = 183,6	6,1
Iridium	0,0326	+ 60°	„	Jr = 192,5	6,3
Platin	0,0325	+ 36°	Kp	Pt = 194,3	6,3
„	0,0324	+ 55°	Rg	„ „	6,3
Gold	0,0324	+ 55°	„	Au = 196,2	6,4
Osmium	0,0311	+ 60°	„	Os = 195	6,0
Quecksilber*)	0,0319	— 59°	„	Hg = 199,8	6,4
Thallium	0,0335	+ 58°	„	Tl = 203,7	6,8
Blei	0,0307	— 34°	„	Pb = 206,4	6,3
„	0,0315	+ 34°	Kp	„ „	6,5
„	0,0314	+ 55°	Rg	„ „	6,5
Wismuth	0,0305	+ 34°	Kp	Bi = 207,5	6,3
„	0,0308	+ 55°	Rg	„ „	6,5
Thorium	0,0276	+ 50°	Ni	Th = 232	6,4
Uran	0,0277	+ 49°	Z	U = 240	6,6

Von den 49 in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Elementen finden sich 26 auch in der in § 25 gegebenen Zusammenstellung derjenigen Elemente, für welche die Dichtigkeit wenigstens einer Verbindung im Gaszustande gemessen wurde, für welche sich also auf Grund der Hypothese Avogadro's der Maximalwerth angeben lässt, welcher ihrem Atomgewichte zugeschrieben werden darf. Dieser ist gegebeu durch die geringste Menge des Elementes, welche in einer Molekel einer seiner Verbindungen vorkommt.

Dieser Maximalwerth stimmt für die meisten der in beiden Tafeln vorkommenden Elemente mit derjenigen stöchiometrischen Quantität überein, welche mit der specifischen Wärme das vom Dulong-Petit'schen Gesetze verlangte Produkt giebt. Für diese Elemente, nämlich für Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Chrom, Zink, Gallium, Arsen, Selen, Brom, Zircon, Molybdän, Kadmium, Indium, Zinn, Antimon, Jod, Tellur, Wolfram, Osmium, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismuth und Uran führen also beide Hypothesen zu denselben Atomgewichten.

Als Atomgewicht des Aluminiums, des Eisens und des Kupfers ergeben sich aus der specifischen Wärme die halben

*) im starren Zustande; im flüssigen ist dieselbe nur weniger grösser, nämlich für $t = 55°$, $c = 0,0333$ (Rg. 1840).

Werthe der bis jetzt in den Molekulargewichten ihrer Verbindungen gefundenen Quantitäten; wir müssen also in allen bis jetzt im Gaszustande bekannten Verbindungen zwei Atome des Metalles in der Molekel annehmen. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wird darnach ausgedrückt durch die Formeln: Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2J_6, Fe_2Cl_6 und Cu_2Cl_2. Auch für diese Metalle ist sonach das Gesetz der specifischen Wärmen im Einklange mit dem Avogadro'schen Gesetze der Molekulargewichte.

§ 40.

Die in der Columne VI der Tabelle im § 39 unter $A \cdot c$ verzeichneten Produkte aus Wärmecapacität und Atomgewicht, die „Atomwärmen", sollten nach dem von Dulong und Petit aufgestellten Gesetze für alle Elemente denselben Werth haben. Dieses ist ganz genau nicht der Fall; das Gesetz zeigt nur angenäherte Gültigkeit. Die Zahlen schwanken zwischen ziemlich weiten Grenzen. Während die Atomwärmen der meisten Elemente zwischen 6,1 und 6,5 liegen, ergaben andere Elemente, besonders Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Aluminium, Silicium, Phosphor und Schwefel merklich kleinere, z. Th. bis zu 5,2 hinabgehende, andre dagegen, wie Lithium, Natrium, Calcium, Mangan, Brom, Molybdän und Jod, etwas grössere, bis zu 6,9 steigende Zahlen. Diese Abweichungen können allerdings z. Th. daher rühren, dass manche der untersuchten Stoffe, z. B. Mangan und Molybdän nachweislich, andere wahrscheinlich unrein waren und daher je nach der Natur der Verunreinigungen eine zu grosse oder zu kleine specifische Wärme zeigten. Andere Abweichungen können Folge von Beobachtungsfehlern sein, die namentlich bei schwer zu manipulirenden Stoffen, z. B. den Alkalimetallen, ferner bei seltenen Körpern, von denen nur geringe Quantitäten zur Verfügung standen, einen nicht ganz unerheblichen Einfluss auf das Ergebniss der Beobachtung zu üben vermögen. Die hauptsächlichste Ursache der Verschiedenheit der gefundenen Atomwärmen ist aber ohne Zweifel die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit der Temperatur und den Zuständen der Stoffe. Wo die specifische Wärme eines Elementes für verschiedene Temperaturen bestimmt wurde, zeigt sich fast ausnahmslos eine Zunahme derselben mit steigender Temperatur, die bei verschiedenen Elementen sehr verschieden gross ist. Es können daher die Atomwärmen verschiedener Elemente auch bei gleicher Temperatur nicht immer genau gleich sein.

Trotzdem ist es möglich, dass das Gesetz von Dulong und Petit eine strengere Gültigkeit hat, als es nach den vorliegenden Beobachtungen zu haben scheint. Die Grösse, welche in unseren Experimenten als specifische Wärme gemessen wird, setzt sich zusammen aus der eigentlichen oder wahren specifischen Wärme, d. i. derjenigen Wärmemenge, welche zur Erhöhung der Temperatur dient und als Wärme vorhanden bleibt, und aus einer zweiten Wärmequantität, welche, indem sie aufhört Wärme zu sein, zur Ausdehnung der Substanz und anderer innerer, d. i. die Molekularkräfte überwindender Arbeit, überhaupt zur Aenderung derjenigen Funktion verbraucht wird, welche Clausius*) als Disgregation bezeichnet hat. Es ist nun sehr wohl denkbar, dass die scheinbare specifische Wärme einiger Elemente nur darum erheblich grösser oder kleiner sei, als sie nach der Regel von Dulong und Petit sein sollte, weil bei diesen Elementen erheblich mehr oder weniger Wärme zur Aenderung der Disgregation verbraucht werde als für die meisten anderen Elemente.

Wenn aber auch die kleineren Unterschiede, welche die Atomwärmen der verschiedenen Elemente zeigen, ohne Schwierigkeit sich aus der Ungleichheit der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärmemengen erklären lassen, so ist eine solche Erklärung doch nicht ausreichend für die grossen Abweichungen, welche Bor, Kohlenstoff, Beryllium und Silicium bei niederen Temperaturen zeigen. Wir müssen vielmehr aus den Beobachtungen den Schluss ziehen, dass für diese Elemente das Gesetz erst oberhalb einer bestimmten, von der Natur der Substanz abhängigen Temperatur Geltung erhält. Halten wir damit die an anderen Elementen gemachte Wahrnehmung zusammen, dass diese Geltung in der Regel, wenn auch nicht in allen Fällen, in der Nähe des Schmelzpunktes, sowie im flüssigen Zustande aufhört, so liegt die Vermuthung nahe, dass das Gesetz von Dulong und Petit allgemein für alle, oder vielleicht auch nur für alle nicht metallischen Elemente nur innerhalb eines bestimmten, nicht nur nach oben, sondern auch nach unten begrenzten Temperaturintervalles Gültigkeit habe. Dieses Intervall ist dadurch charakterisirt, dass innerhalb desselben die specifische Wärme sich mit der Temperatur nur wenig

*) S. 79 seiner Abhandlung: Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit. Pogg. Ann. 1862, **116**, 73; Gesammelte Abhandl. I. S. 242.

ändert, während sie unterhalb und oberhalb der Grenzen mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt.

§ 41.

Nachdem wir diese Einsicht gewonnen, wäre zur sicheren Bestimmung des Atomgewichtes streng genommen für jedes der untersuchten Elemente der Nachweis erforderlich, dass seine specifische Wärme zwischen Temperaturgrenzen bestimmt wurde, innerhalb welcher sie nur sehr wenig veränderlich ist. Dieser Nachweis ist dadurch zu führen, dass die specifische Wärme für verschiedene möglichst weit auseinander liegende Temperaturen bestimmt wird.

Solche Bestimmungen sind von Dulong und Petit*) für Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Antimon, Platin und Quecksilber, von Pouillet**) für Platin, von Bède***) für Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Antimon, Blei und Wismuth, von Byström†) für Eisen, Silber und Platin, von Weinhold††) für Platin und von Violle†††) für Platin, Iridium und Gold ausgeführt worden. Die von diesen Forschern gefundenen Werthe der specifischen Wärme und ihrer Veränderung mit der Temperatur weichen zwar z. Th. nicht unerheblich von einander ab, stimmen aber darin alle überein, dass die Atomwärme aller genannten Elemente auch bei Temperaturen mehre hundert, ja tausend Grade über dem Siedepunkte des Wassers theils weniger, theils nur ganz unerheblich mehr als sieben Wärmeeinheiten beträgt, so dass also die Regel von Dulong und Petit auch bei diesen hohen Temperaturen noch ihre Geltung behält.

Für die meisten Elemente fehlt zwar dieser Nachweis noch. Indessen können wir aus der Uebereinstimmung der thermischen Atomgewichte mit den nach Avogadro's Regel ermittelten, sowie aus anderen, später zu besprechenden Regelmässigkeiten schliessen, dass die in Spalte V der Tabelle in § 39 angegebenen stöchiometrischen Quantitäten fast ausnahmslos die wirklichen Atomgewichte sind, dass also die Temperaturen, für welche die specifischen Wärmen bestimmt wurden, entweder vollständig innerhalb oder

*) Ann. chim. phys. [2], 1818, **7**, 142.
) Compt. rend. 1836, **3, 782.
***) s. Fortschr. d. Physik, 1855, **9**, 379.
†) Daselbst, 1860, **16**, 369.
††) Programm der h. Gewerbschule zu Chemnitz, Ostern 1873, S. 32.
†††) Compt. rend. 1877, **85**, 543; 1879, **89**, 702.

doch nicht sehr weit ausserhalb der richtigen Grenzen liegen. Nur über das Beryllium scheinen die Ansichten noch getheilt zu sein. Die ohne Zweifel irrthümliche Bestimmung von Emerson Reynolds*) hatte die spec. Wärme dieses Metalles $c = 0{,}64$ ergeben, entsprechend dem aus manchen Gründen wahrscheinlichen Atomgewichte $Be = 9{,}1$ $(A \,.\, c = 5{,}8)$, Nilson und Pettersson**) fanden bei 50° $c = 0{,}41$ und nahmen demnach das Atomgewicht anderthalbmal so gross $Be = 13{,}7$ $(A \,.\, c = 5{,}6)$ an. Nachdem Brauner***) auf die Möglichkeit hingewiesen, dass die specifische Wärme dieses Elementes gleich der von Bor, Kohlenstoff und Silicium mit der Temperatur stark veränderlich sein könnte, bestätigten Nilson und Pettersson diese Vermuthung durch eine experimentelle Untersuchung. Da indessen die Veränderlichkeit sich nicht so gross ergab wie die von Bor und Kohlenstoff und nicht weit abweichend von der, welche Bède†) für Eisen gefunden hatte, so glaubten Nilson und Pettersson zunächst an dem grösseren Atomgewichte noch festhalten zu sollen. Indessen ist das Eisen kein geeignetes Vergleichsobject, da es lange vor dem Schmelzen erweicht; und die grösste aus den Beobachtungen von Nilson und Pettersson abgeleitete Zahl $c = 0{,}58$ bei 257° C. giebt die offenbar viel zu grosse Atomwärme $A \,.\, c = 7{,}9$, wodurch es mindestens sehr wahrscheinlich wird, dass die Annahme $Be = 9{,}1$ die richtigere sei††).

Vielleicht würde eine grössere Uebereinstimmung der Atomwärmen hervortreten, wenn für jedes Element die specifische Wärme für die Temperatur ermittelt würde, bei welcher sie die geringste Veränderlichkeit zeigt. Da indessen Kohlenstoff und Silicium auch bei Temperaturen, bei denen ihre specifische Wärme nahezu constant ist, Atomwärmen von weniger als 6 Wärmeeinheiten besitzen, so ist es möglich und sogar nicht unwahrscheinlich, dass auch die etwas zu klein gefundenen Atomwärmen einiger anderen Elemente bei allen Temperaturen kleiner sind als die der meisten übrigen. Solche zu kleine Atomwärmen zeigen besonders nicht metallische und halbmetallische Elemente mit kleinen Atomgewichten, namentlich Bor, Kohlenstoff, Sili-

---

*) Phil. Mag. [5], 1877. 3, 38.

**) a. S. 90 a. O.

***) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 11, 873.

†) Mém. cour. etc. de l'Acad. de Bruxelles, T. 27.

††) Vergl. Lothar Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1880, 13, 1780; L. F. Nilson, daselbst S. 2035.

cium, Phosphor und Schwefel, jedoch auch die metallische Elemente Beryllium, Magnesium und Aluminium.

Sollten aber auch künftige Untersuchungen die Vermuthur bestätigen, dass das Gesetz der specifischen Wärme nur angenähe gelte, so würde dies seinem Werthe doch keinen Eintrag thu denn was wir Naturgesetze nennen, sind allgemeine durch Inducti aus den Beobachtungen abgeleitete Sätze, welche nur innerha der Grenzen Gültigkeit haben, in denen die zu ihrer Auffindur oder Bestätigung führenden Thatsachen liegen; und diese Grenze können oft ziemlich eng sein, ohne dass darum jene Gesetze ihre Werth verlören. Das Gesetz von Boyle z. B., oder, wie e gewöhnlich genannt wird, von Mariotte, nach welchem Dicht und Druck der Gase einander proportional sind, gilt bekanntlic nicht streng und auch angenähert nur innerhalb gewisser Grenze der Dichtigkeit und der Temperatur; und ebenso gilt das Geset Avogadro's, weil es von jenem abhängig ist, nicht ganz stren und auch angenähert nur unter den Bedingungen, unter denen da Boyle'sche Gesetz Gültigkeit hat; es gilt insbesondere nicht b Temperaturen, welche derjenigen nahe kommen, bei welcher sic das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Ebenso gilt das Gesetz von Dulong und Petit, wie w längst wissen, wenigstens in seiner jetzigen Gestalt, weder für Ga noch für tropfbare Flüssigkeiten; es gilt auch nicht, oder doch nicl allgemein, für starre Substanzen in der Nähe ihres Schmelzpunkte sondern nur erheblich weit unterhalb desselben. Weber's B obachtungen zeigen, dass es auch eine untere Grenze der Temperatu giebt, unterhalb welcher seine Gültigkeit ebenfalls aufhört. A dererseits finden wir, dass es bei einigen Stoffen den feste Aggregatzustand überdauert; es hat z. B. Gültigkeit nicht nur fü starres, sondern auch für tropfbares Quecksilber, dessen specifisch Wärme nach Winkelmann*) mit steigender Temperatur nicl zu-, sondern vielleicht sogar etwas abnimmt. Zur Zeit aber lasse sich die Grenzen seiner Geltung noch nicht ganz allgemein angebe Damit dieses möglich werde, erscheint zunächst eine möglichs viele Elemente umfassende Untersuchung des Einflusses erforderlic welchen die Temperatur auf die scheinbare specifische Wärme ausüb Diese Untersuchung würde voraussichtlich, wie Weber a. a. C andeutete, auch für die Physik von wesentlichem Nutzen sein.

*) Pogg. Ann. 1876, **159**, 152.

§ 42.

Die Wärmecapacität der Atome scheint, in der Regel wenigstens, nicht erheblich verändert zu werden, wenn die Atome sich zu Verbindungen vereinigen, so dass dem Molekulargewichte jeder Verbindung im festen Aggregatzustande eine Capacität zukommt, welche, wenigstens angenähert, gleich ist der Summe der Capacitäten der in der Molekel enthaltenen Atome*).

So z. B. ist die specifische Wärme des Jodbleies nach Regnault = *0,0427*, die des Brombleies = *0,0533*. Multiplicirt man diese Zahlen mit den Molekulargewichten**) $PbJ_2 = 459{,}5$ und $PbBr_2 = 365{,}9$, so erhält man die Molekularcapacitäten oder Molekularwärmen 19,6 und 19,5. Die Summen der Capacitäten der in diesen Verbindungen enthaltenen Atome ergeben sich aber aus der Tabelle in § 39:

für das Jodblei zu $6{,}5 + 2 \times 6{,}8 = 20{,}1$
„ „ Bromblei „ $6{,}5 + 2 \times 6{,}7 = 19{,}9$.

Man würde also, wäre etwa die Capacität des Bromes oder Jodes unbekannt, nicht sehr irren, wollte man dieselbe dadurch berechnen, dass man von der bekannten Capacität des Brom- und Jodbleies die des darin enthaltenen Bleies abzöge und die Reste als die Capacitäten des Broms und des Jodes betrachtete.

In der That hätte man:

$19{,}6 - 6{,}5 = 13{,}1 = 2 \times 6{,}55$ für Jod
und $19{,}5 - 6{,}5 = 13{,}0 = 2 \times 6{,}50$ „ Brom,

wenig abweichend von den unmittelbar gefundenen Werthen 6,8 und 6,7.

In derselben Weise kann man aus der von Regnault zu 0,0664 gefundenen specifischen Wärme des Chlorbleies die noch unbekannte des Chlores berechnen. Aus einem Atom oder 206,4

---

*) Der Antheil, den verschiedene Forscher, besonders Regnault, de la Rive und Marcet, H. Schröder, Woestyn, Garnier, Bancalari, Cannizzaro u. A. an der Aufstellung und Begründung dieses Satzes genommen, ist in der geschichtlichen Einleitung zu H. Kopp's ausführlicher Arbeit über diesen Gegenstand (Lieb. Ann. 1864, **3.** Suppl.-Bd., S. 1 ff.) dargelegt, worauf ich hier verweise.

**) Diese Molekulargewichte sind hypothetisch; statt ihrer kann man ebenso gut die doppelten Quantitäten Pb_2J_4 und Pb_2Br_4 oder andere Multipla als Molekeln betrachten. Es ist das aber auf den hier besprochenen Gegenstand, wie leicht ersichtlich, ganz ohne Einfluss.

Gewichtstheilen Blei erhält man 277,1 Gewichtstheile Chlorblei. Diese Zahl mit der specifischen Wärme multiplicirt giebt die Molekularcapacität $277{,}1 \times 0{,}0664 = 18{,}4$. Davon die Capacität des Bleies abgezogen giebt:

$18{,}4 - 6{,}5 = 11{,}9 = 2 \times 5{,}95$ für 70,7 Gewichtstheile Chlor.

Folglich ergiebt sich für 35,37 Gewichtstheile oder das aus der Dichte der Chlorverbindungen gefolgerte Atomgewicht die Atomwärme 5,95, also eine sehr nahe an 6 liegende Zahl. Nahezu denselben Werth erhält man durch Ausführung derselben Rechnung für andere Chlorverbindungen, deren Wärmecapacität bekannt ist.

Es folgt daraus, dass das nach Avogadro's Regel bestimmte Atomgewicht $Cl = 35{,}37$ ebenfalls den Anforderungen des Gesetzes von Dulong und Petit genügt.

Berechnungen dieser Art sind öfter mit Glück versucht worden. So hat z. B. Regnault aus der Capacität, welche den Verbindungen der Alkalimetalle Kalium, Natrium und Lithium zukommt, für die sogenannten thermischen Atome dieselben Werthe erschlossen, welche er später aus der Capacität der isolirten Metalle ableiten konnte. Dasselbe gilt vom Magnesium und Calcium. Für Strontium und Baryum dagegen fehlt bis jetzt noch die unmittelbare Bestätigung.

Es ist zu solcher Berechnung der Capacität eines Elementes nicht einmal erforderlich, dass die aller übrigen in der untersuchten Verbindung enthaltenen bekannt sei. Es genügt, die Aenderung zu kennen, welche die Capacität der Verbindung erfährt, wenn das Element von unbekannter Capacität durch ein solches von bekannter ersetzt wird. So bleibt z. B. die Molekularcapacität einer Bleiverbindung annähernd ungeändert, wenn in derselben das Blei durch Calcium, Baryum oder Strontium oder umgekehrt ersetzt wird. Wir schliessen daraus, dass die sich gegenseitig vertretenden Quantitäten gleiche Capacität haben, dass folglich die Mengen jener drei leichten Metalle, welche ein Atom oder 206,4 Gewichtstheile Blei ersetzen, die (thermischen) Atome dieser Metalle darstellen.

So sind z. B. 206,4 Gewichtstheile Blei enthalten in 266,25 Theilen Weissbleierz, verbunden mit 11,97 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 47,88 Gewichtstheilen Sauerstoff. Dieselben Quantitäten dieser letzteren beiden Elemente verbinden sich mit 39,9 Theilen Calcium zu 99,75 Theilen Arragonit oder Kalkspath, mit 87,2 Theilen Strontium zu 147,05 Theilen Strontianit und mit 136,9 Theilen Baryum zu 196,75 Theilen Witherit. Diese Quantitäten,

mit den zugehörigen specifischen Wärmen*) multiplicirt, geben nahezu gleiche Produkte, haben also nahezu gleiche Wärmecapacität. Man hat für

Kalkspath und Arragonit	99,75 × 0,206 = 20,6
Strontianit	147,05 × 0,145 = 21,3
Witherit	196,75 × 0,109 = 21,4
Weissbleierz	266,25 × 0,080 = 21,3.

Ohne dass wir die Wärmecapacität der übrigen beiden Bestandtheile dieser Verbindungen zu kennen brauchen, können wir aus diesen Zahlen die Folgerung ziehen, dass die sich hier gegenseitig vertretenden Quantitäten von Calcium, Strontium, Baryum und Blei gleiche oder nahezu gleiche Wärmecapacität besitzen, dass also die oben angegebenen Quantitäten Calcium, Strontium und Baryum ebenso wie 206,4 Theile Blei je ein Atom darstellen mit der normalen Capacität von etwas über 6 Wärmeeinheiten. Für das Calcium ist diese Folgerung durch Bunsen's Bestimmung der specifischen Wärme des Metalles bestätigt worden.

Auf diesem Wege lässt sich noch für eine Anzahl von Elementen das Atomgewicht erschliessen. Diese Bestimmungen haben um so grössere Sicherheit und Zuverlässigkeit, je grösser die Zahl der Verbindungen ist, auf deren bekannte Wärmecapacität sie sich stützen. Der höchste Grad der Wahrscheinlichkeit kommt nachstehenden auf diesem Wege erschlossenen Atomgewichten zu (deren Zahlenwerthe wie früher nach den besten analytischen Bestimmungen corrigirt sind):

Chlor	*Cl*	=	*35,37*
Titan	*Ti*	=	*48*
Chrom	*Cr*	=	*52,45*
Rubidium	*Rb*	=	*85,2*
Strontium	*Sr*	=	*87,3*
Baryum	*Ba*	=	*136,86.*

Die Wärmecapacität, welche diese Quantitäten in ihren Verbindungen besitzen, entspricht dem Gesetze von Dulong und Petit; sie ist etwas grösser als 6. Für Chlor, Titan und Chrom ist ausserdem dieses aus der Wärmecapacität bestimmte Atomgewicht identisch mit dem aus dem Volumen ihrer gasförmigen Verbindungen gefolgerten (Tabelle in § 23).

*) Die hier angegebenen Werthe der spec. Wärme sind das Mittel aus den Bestimmungen von Neumann, Regnault und Kopp; s. Kopp's Zusammenstellung a. a. O., 3. Suppl.-Bd., S. 295.

Diese Bestimmung der Atomwärme und des Atomgewichtes eines Elementes aus der specifischen Wärme seiner Verbindungen ist indessen nur dann zuverlässig, wenn die Anzahl der in der betreffenden Verbindung enthaltenen Atome klein ist und alle der Regel von Dulong und Petit gehorchen. Wo dies nicht der Fall ist, liefert sie unzuverlässige Ergebnisse. So habe z. B. ich*) früher aus der spec. W. des Uranoxydules vermuthungsweise $U = 180$, J. Donath**) aber aus der des Oxydoxydules $U = 120$ abgeleitet, welche Werthe beide unrichtig sind. Aus der spec. Wärme der Oxyde wird man die Atomwärme der Elemente nicht mit Sicherheit berechnen können, bevor nicht die Veränderlichkeit ihrer spec. Wärme innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen untersucht ist.

§ 43.

Nicht für alle Elemente ergiebt sich dieselbe Uebereinstimmung zwischen der Avogadro'schen und der Dulong-Petit'schen Hypothese. Wäre dieselbe durchweg vorhanden, hätten also die Atome aller Elemente in ihren Verbindungen die vom Dulong'schen Gesetze geforderte Capacität, so müsste die Capacität der Molekel jeder Verbindung, dividirt durch die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome, annähernd die Zahl 6 ergeben, die ja die vom Dulong-Petit'schen Gesetze geforderte Capacität eines einzelnen Atomes darstellt.

Man erhält aus den bisherigen meist zwischen 0° und 100° angestellten Beobachtungen diesen Quotienten allerdings für die Verbindungen solcher Elemente, welche auch im isolirten Zustande dem Gesetze genügen; man erhält aber Quotienten, welche kleiner sind als die Zahl 6, für die Verbindungen derjenigen Elemente, welche wie Bor, Kohlenstoff, Beryllium und Kiesel dem Gesetze unter 100° C. nicht folgen oder dasselbe, wie Phosphor, Schwefel, Aluminium und Magnesium, nur angenähert erfüllen, und ebenfalls für die Verbindungen einiger Elemente, welche isolirt bisher nicht im festen Zustande untersucht werden konnten, deren Atomgewichte aber nach Avogadro's Regel bestimmt worden sind, besonders des Sauerstoffes und des Wasserstoffes, auch des Stickstoffes und des Fluors.

*) Lieb. Ann. 1870, 7. Suppl.-Bd., 363.
**) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 12, 742.

Diese Abweichungen hat man in verschiedener Weise zu erklären versucht. H. Schröder, der schon 1840*) allgemein aussprach, die Wärmecapacität aller Verbindungen müsse sich als die Summe der Capacitäten ihrer Bestandtheile darstellen lassen, hielt die Annahme für nothwendig, dass die Atomcapacität eines und desselben Elementes in verschiedenen Verbindungen eine sehr verschiedene sein könne und besonders durch den Condensationszustand bedingt werde, in dem sich das Element befinde. Später hat dagegen H. Kopp**) aus einem sehr reichen Beobachtungsmateriale den Schluss gezogen, die Capacität jedes Atomes bleibe annähernd stets dieselbe, möge nun das Atom in einer sogenannten einfachen Substanz oder in irgend einer zusammengesetzten Verbindung enthalten sein, vorausgesetzt nur, dass diese Substanz sich im starren Zustande befinde, und die Temperatur vom Schmelzpunkte der Substanz erheblich entfernt sei.

Er hat nun, auf dieser Ansicht fussend, die Capacitäten der Atome auch der nicht im isolirten Zustande untersuchten Elemente aus der ihrer Verbindungen berechnet, indem er von der letzteren die direkt gemessene Capacität der in ihnen enthaltenen anderen Elemente abzog***). Er findet so für

	Atom:	Capacität des Atomes:
Wasserstoff	$H = 1$	etwa 2,3
Sauerstoff	$O = 15,96$	„ 4
Fluor	$F = 19,1$	„ 5.

Wir fügen noch hinzu für den

Stickstoff	$N = 14,01$	„ 5 bis 5,5.

Es lässt nämlich zwar Kopp†) die Frage offen, ob der Stickstoff dem Gesetze der specifischen Wärme streng oder nur angenähert genüge. Da aber die nach der Formel RNO_3 (wo R das Atom eines dem Gesetze folgenden Metalles) zusammengesetzten Nitrate durchweg eine kleinere Molekularcapacität zeigen als die Chlorate $RClO_3$, Metaphosphate RPO_3 und Arseniate $RAsO_3$ und eine nicht viel grössere als die Silicate $RSiO_3$ und selbst als

*) Pogg. Ann. **50**, 553.

) a. a. O. **126, 368; **3.** Suppl.-Bd., 314 ff. Ebendaselbst § 82 bis 89, S. 290 bis 298, und § 103 bis 110, S. 330 bis 334, findet sich eine vollständige Zusammenstellung der bis zum Jahre 1865 gewonnenen zuverlässigen Ergebnisse der Untersuchungen über die spec. Wärme der Elemente und Verbindungen.

***) a. a. O. S. 321.

†) a. a. O. S. 323.

die Carbonate RCO_3, so scheint es doch, dass die Atomwärme des Stickstoffes schwerlich grösser, vielmehr eher etwas kleiner als die des Phosphors sei.

Kopp berechnete ferner aus der Capacität ihrer Verbindungen für

	Atom:	Capacität des Atomes:
Bor	$B = 11,0$	etwa 2,7
Kohlenstoff	$C = 11,97$	„ 1,8
Silicium	$Si = 28$	„ 4
Phosphor	$P = 30,96$	„ 5,4
Schwefel	$S = 31,98$	„ 5,4,

welche Zahlen mit den für die isolirten Elemente zwischen 0° und 100° unmittelbar beobachteten sehr gut übereinstimmen. Auch die Verbindungen des Berylliums, Magnesiums und Aluminiums zeigen meist eine etwas geringere Molekularcapacität als die entsprechenden Verbindungen anderer Metalle, was ebenfalls mit der geringeren Atomwärme jener Metalle in Uebereinstimmung ist.

Diese Kopp'schen Annahmen erlauben, die Wärmecapacität der weit überwiegenden Mehrzahl der bisher untersuchten Verbindungen in naher Uebereinstimmung mit den Beobachtungen darzustellen*). Bei einigen Verbindungen dagegen kommen zwischen Rechnung und Beobachtung Abweichungen vor, welche erheblich grösser sind, als die Fehler der Beobachtungen sein dürften.

Nachdem nun Weber für Bor, Kohlenstoff und Silicium, Nilson und Pettersson für Beryllium eine sehr grosse Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit der Temperatur nachgewiesen haben, ist es wahrscheinlich geworden, dass auch einige andere der oben angeführten Elemente eine solche zeigen könnten. Da ferner nachgewiesen ist, dass allotrope Modificationen eines und desselben Elementes, wie Diamant und Graphit, verschiedene Capacität besitzen können, so ist zu vermuthen, dass auch in verschiedenen Verbindungen die Capacität eines und desselben Elementes und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur verschieden sein könne. Daher dürfen wir die von Kopp angenommenen Atomwärmen zunächst nur als Mittelwerthe ansehen, um welche die wirklichen Werthe in einzelnen Fällen vielleicht nicht unerheblich schwanken mögen. Dass die Abweichungen von denselben, wie Schröder angenommen hat, mit der Dichtigkeit der Verbindungen

*) a. a. O. S. 330 ff.

in Zusammenhang stehen, ist nicht unwahrscheinlich; doch genügt das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht zur Lösung dieser Frage.

§ 44.

Alle Elemente, welche eine etwas kleinere Atomwärme als die übrigen zeigen, haben, so verschieden sie auch sonst sein mögen, eine Eigenschaft gemeinsam; sie haben alle kleine Atomgewichte, und zwar sind die Atomgewichte aller Elemente, welche sehr erhebliche Abweichungen vom Durchschnitte zeigen, kleiner als das des Fluors (19); die derjenigen, welche von den übrigen weniger abweichen, sind nicht grösser als das des Chlores (35,37). Andererseits haben, wie es scheint, alle Elemente, deren Atomgewicht diese Zahl überschreitet, zwischen 0° und 100° eine Atomwärme von wenigstens 6 Wärmeeinheiten, während nur zwei Elemente mit kleinerem Atomgewichte, Natrium und Lithium, den Mittelwerth der Atomwärme erreichen, ja sogar, wenn anders ihre Wärmecapacität richtig bestimmt ist*), etwas überschreiten. Die drei anderen Metalle, deren Atomgewichte ebenfalls kleiner als 35 sind, Beryllium, Magnesium und Aluminium, haben sowohl isolirt, als in ihren Verbindungen eine kleinere Capacität ergeben, als den meisten anderen Elementen zukommt**).

Die Elemente nun mit kleinen Atomgewichten, für welche die Regel von Dulong und Petit nur angenähert zutrifft oder zwischen 0° und 100° ganz versagt, gehören aber grösstentheils zu denjenigen, welche vorzugsweise gasförmige oder leicht flüchtige Verbindungen bilden, deren Atomgewichte also nach der Avogadro'schen Regel bestimmt werden können. Beide Hülfsmittel ergänzen sich also in höchst willkommener Weise.

Da für alle Elemente mit grösseren Atomgewichten, also verhältnissmässig kleiner specifischer Wärme, und

*) Vgl. u. a. Pape's Kritik, Pogg. Ann. 1863, **120**, 579 ff. Es ist bemerkenswerth, dass nach Regnault's eigenen Bestimmungen den Verbindungen des Lithiums eine kleinere Molekularcapacität zukommt als den entsprechenden des Natriums, und diesen eine kleinere als denen des Kaliums. Darnach sollte die Capacität des Lithiums und Natriums im isolirten Zustande etwas kleiner sein, als sie Regnault gefunden, jedoch nicht, oder doch nicht erheblich kleiner, als die Regel von Dulong und Petit verlangt.

) Schon bei seinen ersten Untersuchungen bemerkte Regnault, dass bei analogen und namentlich bei isomorphen Stoffen die Molekularcapacität um so grösser sei, je grösser das Molekulargewicht. S. Ann. chim. phys. [3] 1841, **1, 198; **1843**, **9**, 341 u. a. O.

besonders, wenigstens angenähert, für die Metalle das Dulong-Petit'sche Gesetz sich für Temperaturen unter 100° C. zutreffend erwiesen hat, so kann man für diese unbedenklich das Atomgewicht aus der unter 100° bestimmten specifischen Wärme erschliessen. Die so bestimmten Werthe sind, wie wir gesehen haben, in Uebereinstimmung mit denen, welche man für einige Metalle und für Metalloide mit hohem Atomgewicht aus der Dichte ihrer gasförmigen Verbindungen hat bestimmen können.

Demnach erscheint nur für Elemente mit niedrigem Atomgewicht, also grosser specifischer Wärme, der Schluss aus der für ein einziges nicht sehr grosses Temperaturintervall bestimmten specifischen Wärme im allgemeinen gewagt. Für diese ist daher, wofern nicht Avogadro's Regel zu einer sicheren Bestimmung des Atomgewichtes führt, die specifische Wärme auf ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur zu untersuchen und zur Bestimmung des Atomgewichtes nur derjenige Werth derselben anzuwenden, welcher innerhalb weiter Temperaturgrenzen nahezu constant bleibt.

Diese Regel ist rein empirisch und entbehrt zunächst der theoretischen Begründung. Es kann uns das aber von ihrer Anwendung nicht abhalten, da wir auf diesem ganzen Gebiete vor der Hand noch ganz wesentlich auf die Erfahrung angewiesen sind, welche uns sehr häufig Entdeckungen gebracht hat und noch bringen wird, die unseren theoretischen Ansichten widerstreiten und uns daher zu Aenderungen unserer Theorien nöthigen.

§ 45.

Vergleichen wir nun die nach der Regel von Dulong und Petit bestimmten Atomgewichte mit denen, welche sich aus der Dampfdichte nach Avogadro's Regel ergaben, so zeigt sich uns eine vollkommene Uebereinstimmung bei allen Elementen, welche isolirt im starren Zustande auf ihre specifische Wärme bisher untersucht wurden. Nur die aus der Capacität der Verbindungen berechnete specifische Wärme des Wasserstoffes und des Sauerstoffes giebt mit den aus der Dichte bestimmten Atomgewichten ein viel zu kleines Produkt, vermuthlich weil die specifische Wärme dieser Elemente, wie die von Bor, Kohlenstoff, Beryllium und Silicium unter 100° sehr stark variabel und folglich kleiner sein

wird, als das Gesetz von Dulong und Petit verlangt. Für alle übrigen bis jetzt untersuchten Elemente haben die nach Avogadro bestimmten Atomgewichte eine Atomcapacität von nahezu sechs Wärmeeinheiten.

Die folgende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht aller derjenigen Elemente, deren Atomgewicht bis jetzt nach Avogadro oder nach Dulong und Petit bestimmt werden konnte. Die erste Spalte enthält den Namen des Elementes, die zweite den Werth des Atomgewichtes, bezogen auf das des Wasserstoffes als Einheit in vom kleinsten zum grössten fortlaufender Ordnung. Wo das Atomgewicht mit der kleinsten Quantität zusammenfällt, welche in dem nach Avogadro bestimmten Molekulargewichte gefunden wurde, ist dem Werthe des Atomgewichtes das Zeichen Av. beigesetzt. Wo die bis jetzt in einer Molekel gefundene kleinste Quantität dem Atomgewichte nicht gleich ist, sondern ein Vielfaches desselben darstellt, ist dies durch (Av.) angezeigt. Die dritte Spalte giebt in abgerundeten Mittelwerthen die specifische Wärme an, die vierte die Atomwärme. Wo diese Werthe nicht unmittelbar bestimmt, sondern aus der Molekularwärme der Verbindungen berechnet wurden, sind die Zahlen eingeklammert.

I Element.	II Atom.	III Spec. W.	IV Atom-W.
Wasserstoff	H = 1 Av.	(2,3)	(2,3)
Lithium	Li = 7,01	0,941	6,6
Beryllium	Be = 9,1	0,58	5,3
Bor	B = 10,9 Av.	0,5 ?	5,5
Kohlenstoff	C = 11,97 Av.	0,460	5,5
Stickstoff	N = 14,01 Av.	(0,36)	(5)
Sauerstoff	O = 15,96 Av.	(0,25)	(4)
Fluor	F = 19,06 Av.	(0,26)	(5)
Natrium	Na = 22,99	0,29	6,7
Magnesium	Mg = 23,94	0,25	6,0
Aluminium	Al = 27,0 (Av.)	0,21	5,5
Silicium	Si = 28 Av.	0,16	5,7
Phosphor	P = 30,96 Av.	0,17	5,3
Schwefel	S = 31,98 Av.	0,16	5,1
Chlor	Cl = 35,37 Av.	(0,18)	(6,4)
Kalium	K = 39,03	0,17	6,5
Calcium	Ca = 39,91	0,17	6,8
Titan	Ti = 48 Av.	(0,13)	(6,4)
Vanadin	V = 51,1 Av.	?	?
Chrom	Cr = 52,4 Av.	(0,12)	(6,4)

I Element.	II Atom.	III Spec. W.	A
Mangan	Mn = 54,8	0,12	
Eisen	Fe = 55,9 (Av.)	0,11	
Nickel	Ni = 58,6	0,11	
Kobalt	Co = 58,6	0,11	
Kupfer	Cu = 63,2 (Av.)	0,094	
Zink	Zn = 64,9 Av.	0,094	
Gallium	Ga = 69,9	0,079	
Arsen	As = 74,9 Av.	0,081	
Selen	Se = 78,9 Av.	0,075	
Brom	Br = 79,76 Av.	0,084	
Rubidium	Rb = 85,2	(0,077)	
Strontium	Sr = 87,2	(0,074)	
Zirkon	Zr = 90,4 Av.	0,066	
Niob	Nb = 94 Av.	?	
Molybdän	Mo = 95,9 Av.	0,072	
Ruthenium	Ru = 103,5	0,061	
Rhodium	Rh = 104,1	0,058	
Palladium	Pd = 106,2	0,059	
Silber	Ag = 107,66	0,056	
Kadmium	Cd = 111,7 Av.	0,057	
Indium	In = 113,4	0,057	
Zinn	Sn = 117,4 Av.	0,056	
Antimon	Sb = 120 Av.	0,051	
Tellur	Te = 126,3 Av.	0,047	
Jod	I = 126,53 Av.	0,054	
Baryum	Ba = 136,86	(0,047)	
Lanthan	La = 138,5	0,045	
Didym	Di = 145	0,046	
Cer	Ce = 141	0,645	
Tantal	Ta = 182 Av.	?	
Wolfram	W = 184 Av.	0,033	
Iridium	Ir = 192,5	0,033	
Platin	Pt = 194,3	0,033	
Gold	Au = 196,2	0,032	
Osmium	Os = 195 Av.	0,031	
Quecksilber	Hg = 199,8 Av.	0,032	
Thallium	Tl = 203,7 Av.	0,034	
Blei	Pb = 206,4 Av.	0,031	
Wismuth	Bi = 207,5 Av.	0,031	
Thorium	Th = 232	0,028	
Uran	U = 240 Av.	0,028	

Diese Tafel enthält fast alle bis jetzt genauer beka
wordenen Elemente. Es fehlen in derselben nur die Met

Gadoliniterden, ferner Caesium, Scandium und einige neu entdeckte, aber noch zweifelhafte Elemente. Auf Grund seines physikalischen und chemischen Verhaltens und seiner zahlreichen Aehnlichkeiten und Analogien mit dem Kalium und Rubidium ist für das Caesium das Atomgewicht $Cs = 132,7$ ebenfalls als zweifellos richtig bestimmt anzusehen; ebenso mit grosser Wahrscheinlichkeit für das dem Aluminium analoge Scandium $Sc = 44$. Die übrigen können einstweilen nicht sicher bestimmt werden.

§ 46.

Auffällig und bemerkenswerth ist das Verhältniss der in der Tafel aufgeführten Werthe der specifischen Wärme im starren Zustande zu den für den Gaszustand bei constantem Volumen gefundenen. In nachstehender Tafel sind für die wenigen, sowohl im starren, wie im gasförmigen Zustande untersuchten Elemente die beiden Werthe der specifischen Wärme und der Atomwärme neben einander gestellt. Die Zahlenwerthe der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen sind die von Clausius*) berechneten; nur der für das Quecksilbergas ist von mir durch Division des von Kundt und Warburg**) angegebenen auf Volum bezogenen Werthes 0,1027 durch die Dampfdichte 6,98 des Quecksilbers berechnet worden.

	starr		gasförmig		Verhältniss
	c	$A.c$	c	$A.c$	
Wasserstoff	2,3	2,3	2,41	2,4	1 : 1
Sauerstoff	0,25	4,0	0,156	2,5	1,6 : 1
Stickstoff	0,36	5,0	0,173	2,4	2 : 1
Chlor	0,18	6,4	0,093	3,3	2 : 1
Brom	0,084	6,7	0,042	3,4	2 : 1
Quecksilber	0,032	6,4	0,015	3,0	2 : 1.

Diese Tafel zeigt, dass mit alleiniger Ausnahme der beiden einzigen dem Gesetze von Dulong und Petit nicht folgenden

*) Lieb. Ann. 1861, **118**, 118. Durch Benutzung der von Röntgen (Pogg. Ann. 1873, **148**, 603 ff.) für das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke zu der bei constantem Volumen gefundenen Werthe würden obige Zahlen nur unerheblich grösser werden.

) Pogg. Ann. 1876, **157, 368.

Elemente Wasserstoff und Sauerstoff, die specifische Wärme un‹ folglich auch die Atomwärme im starren Zustande doppel so gross ist als im Gaszustande. Ist auch der Grund diese Regelmässigkeit zur Zeit noch nicht ersichtlich, so dürfte sie doc] schwerlich einem Spiele des Zufalls entsprungen sein.

Sollte die Wärmecapacität des Wasserstoffes und des Sauer stoffes in ihren starren Verbindungen wie die des Kohlenstoffes mi der Temperatur sehr veränderlich sein, so gilt für diese Element bei hoher Temperatur wahrscheinlich dasselbe Gesetz wie für di übrigen.

Die wiederholten Versuche, die specifische Wärme der ga förmigen Verbindungen unter so einheitliche Gesichtspunkte z bringen, wie sie uns für die starren Körper das Dulong-Petit'sch und das von Regnault und Kopp erweiterte Neumann'sch Gesetz bieten, sind bis jetzt ziemlich erfolglos geblieben. E konnte das kaum anders sein, da die specifische Wärme viel‹ Gase mit der Temperatur stark veränderlich, die anderer dageg‹ so gut wie unveränderlich ist*).

§ 47.

Die Uebereinstimmung zwischen den auf zwei sehr ve schiedenen Wegen, aus der Gasdichte und der Wärmecapacit erschlossenen Werthen der Atomgewichte einer grossen Zahl v‹ Elementen zeigt, dass die so bestimmten Grössen in mehr als ein einzigen Hinsicht einander analog und gleichartig sind, und ei sachliche, nicht etwa eingebildete Bedeutung für die chemisc Statik haben. Diese Bedeutung wird ihnen bleiben, mag m später lernen sie weiter zu zerlegen oder nicht. Der ganze Umfa dieser Bedeutung lässt sich freilich zur Zeit noch nicht überseh doch können wir bereits durch eine etwas näher eingehende B trachtung einen Gesichtspunkt gewinnen, von dem aus die beid verschiedenen zur Bestimmung der Atomgewichte führenden We einander sehr genähert erscheinen, indem eine nahe liegende A logie hervortritt zwischen den durch die Hypothese Avogadro bestimmten Molekulargewichten und den Atomgewichten, wie s nach der Hypothese von Dulong und Petit sich ergeben.

Auf Grund der Avogadro'schen Annahme führt, wie obe (§ 14) besprochen wurde, die gegenwärtig geltende kinetisch

*) s. Regnault, Relation des expér. 2, 128 u. 162; Eilhard Wied mann, Pogg. Ann. 1876, 157, 1 ff.

Gastheorie, unter Voraussetzung von gleichem Druck und gleicher Temperatur, zu der für je zwei beliebige Gase, deren Molekulargewichte $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{M}_1$ sind, geltenden Beziehung:

$$\frac{1}{2}\mathfrak{M}\,\mathfrak{u}^2 = \frac{1}{2}\mathfrak{M}_1\,\mathfrak{u}_1^2.$$

Demnach lassen sich nach Avogadro's Hypothese die Molekulargewichte definiren als diejenigen Massentheilchen, deren lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur für alle Gase gleich ist und bei gleicher Erhöhung der Temperatur einen gleichen Zuwachs erhält.

In ganz analoger Weise lassen sich die thermischen Atome definiren als diejenigen Masseneinheiten, denen im starren Zustande eine gleiche Wärmemenge, also gleiche lebendige Kraft übertragen werden muss, damit ihre Temperatur sich um eine gleiche Grösse erhöhe.

Durch diesen Vergleich ergiebt sich zwischen den nach Avogadro's Regel ermittelten Molekulargewichten des Gaszustandes und den nach der Regel von Dulong und Petit bestimmten thermischen Atomgewichten des starren Zustandes eine auffallende Analogie, die wohl unzweifelhaft darin begründet ist, dass die beiden anscheinend auf so verschiedene Art bestimmten Grössen diejenigen Massentheilchen sind, welche eine selbstständige Bewegung einer bestimmten Art besitzen. Bei den Gasmolekeln ist diese Bewegung eine geradlinig fortschreitende, die den nach aussen wirkenden Druck des Gases erzeugt; für die Atome des starren Zustandes ist sie vielleicht eine eben solche, nur mit dem Unterschiede, dass jedes Theilchen nur eine sehr kleine Bahn durchlaufen kann, bevor es mit einem seiner Nachbarn zusammenstösst und zurückgeworfen wird.

§ 48.

Bei dieser Auffassung bleibt aber zur Zeit noch eine Schwierigkeit, die Erklärung der zu kleinen Atomwärme, welche einige Elemente bei niederen Temperaturen zeigen. Wenn diese nur bei den Elementen im isolirten Zustande und nicht auch bei ihren Verbindungen beobachtet würde, so könnte man diese Ausnahmen mittelst der Vorstellung erklären, dass in diesen Elementen die aus mehren fest und unbeweglich mit einander verbundenen Atomen bestehenden Molekeln dieselbe Rolle spielten, wie in anderen

Elementen die jedes für sich beweglichen Atome. Diese Annahme ist aber nicht zulässig, weil diese Elemente auch in solchen Verbindungen, die nur ein einziges Atom derselben enthalten, eine so kleine Wärmecapacität zeigen.

Bevor man wusste, wie sehr die specifische Wärme solcher Elemente mit der Temperatur veränderlich ist, stellte H. Kopp*) zur Erklärung dieser sehr auffälligen Ausnahmen eine Hypothese auf, welche diese scheinbare Anomalie im Verhalten sonst analoger Substanzen mit ganz ähnlichen Unterschieden in den Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe verglich und dadurch sehr glücklich die Schwierigkeit wenigstens bis auf einen gewissen Grad zu beseitigen geeignet erschien. Er nahm an, die bis jetzt unzerlegten Atome unserer Elemente, gegen deren Einfachheit schon öfter Zweifel erhoben wurden, seien zusammengesetzt aus Atomen einer höheren Ordnung, und zwar enthielten die mit kleinerer specifischer Wärme deren eine geringere Zahl als die mit grosser. Es sollte sich als das Atom des Kohlenstoffes oder des Siliciums zu dem des Zinnes etwa so verhalten, wie das Kalium zum Ammonium, dessen Verbindungen, bei aller sonstigen Analogie, auch eine grössere Wärmecapacität besitzen als die des Kaliums.

Nachdem der ausserordentlich grosse Einfluss, den die Temperatur auf die Wärmecapacität des Kohlenstoffes und der anderen Ausnahme bildenden Elemente ausübt, entdeckt worden, bedarf die Kopp'sche Hypothese einer Umgestaltung, die sich durch die Annahme gewinnen lässt, dass jedes Atom eines Elementes aus kleineren Theilchen, die wir Partikeln nennen wollen, besteht, die bei niederer Temperatur sich als ein einziges zusammenhängendes Massensystem, bei höheren aber in mehren aus einer geringeren Zahl von Partikeln bestehenden Massentheilchen und bei noch höherer Temperatur jede für sich unabhängig von den übrigen bewegen. Nach dieser Vorstellung würden bei Temperaturen, bei denen die Atome dem Gesetze von Dulong und Petit nicht gehorchen, die Partikeln sich nicht einzeln, sondern nur in Gruppen von mehren Partikeln bewegen, deren jede zur Erhöhung ihrer Temperatur um einen Grad nicht mehr Wärme erforderte als eine einzige Partikel in einem dem Gesetze folgenden Atome.

Ein Atom Kohlenstoff im Diamant würde darnach z. B. bei — 50° C., wo seine Atomwärme nur 0,76 Wärmeeinheiten ausmacht,

*) Lieb. Ann. 1863, 126, 370; 1864 und 1865, 3. Suppl.-Bd., 366 ff.

nur halb soviel Partikelgruppen enthalten als bei 27,7°, wo seine Atomwärme doppelt so gross = 1,52 Wärmeeinheiten ist. Die verschiedenen Gruppen brauchten dabei nicht nothwendig alle gleich gross zu sein; im Durchschnitte aber müssten sie bei — 50° C. doppelt so viele einzelne Partikeln enthalten als bei + 27,7° u. s. f.

§ 49.

Diese Art der Auffassung stellt die bei niederen Temperaturen auftretenden Ausnahmen vom Gesetze der specifischen Wärme in Parallele mit den in § 31—33 besprochenen der Dissociation unterworfenen Molekeln. Wie z. B. der Dampf des sog. bromwasserstoffsauren Amylen's bei Temperaturen unter 180° C. aus Molekeln von der Zusammensetzung $C_5H_{11}Br$ = *150,61* besteht, über 360° C. aber zu zweierlei Molekeln C_5H_{10} = *69,85* und HBr = *80,76* zerfallen ist, während er in dem zwischen beiden Grenzen liegenden Temperaturintervall ein Gemisch von allen drei Arten von Molekeln bildet, deren jede ihre selbstständige Bewegung besitzt, ebenso würde nach der oben ausgeführten Hypothese der Kohlenstoff im starren Zustande bei einer gewissen sehr niedrigen Temperatur t_0 aus für sich beweglichen Theilchen von der Masse C = *11,97* bestehen. Diese würden bei einer bestimmten höheren Temperatur t_1 zerfallen zu kleineren Theilchen von der Masse $^1/_2\ C$ = *5,985* und bei t_2^0 zu solchen von der Masse $^1/_3\ C$ = *3,99* etc. Bei Temperaturen zwischen t_0^0 und t_1^0 würden Theilchen von der Masse C neben solchen von der Masse $^1/_2\ C$ bestehen, und zwischen t_1^0 und t_2^0 sowohl solche von der Masse $^1/_2\ C$ wie solche, deren Masse $^1/_3\ C$ wäre. In dem dissociirten Bromwasserstoffamylen erhält jede der Theilmolekeln dieselbe lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung, welche die ganze Molekel bei derselben Temperatur haben würde, wenn kein Zerfall einträte; die lebendige Kraft dieser Bewegung wird also durch den Zerfall, der die Anzahl der Molekeln verdoppelt, ebenfalls verdoppelt. Um bei constantem Druck eine Temperaturerhöhung um 1° zu erzeugen, ist nach dem Zerfall jeder Molekel ein ebenso grosser Zuwachs an lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung zu geben, also ebenso viel Wärme zuzuführen wie vor demselben, folglich der Gesammtmasse des Gases doppelt so viel wie vor dem Zerfalle, weil sie jetzt die doppelte Zahl von Molekeln enthält. Ebenso ist nach der aufgestellten Hypothese dem Kohlenstoffe, um eine gleiche Erwärmung

zu erzeugen, nach dem Zerfall seiner Theilchen (sog. Atome) in zwei, resp. drei Stücke, die doppelte, resp. dreifache Wärme, d. lebendige Kraft, zuzuführen wie vor dem Zerfalle, womit Weber's Beobachtungen ihre Erklärung finden würden.

Der Zulässigkeit dieser Erklärung steht aber das eine schwerwiegende Bedenken entgegen, dass nach der oben (§ 27) besprochenen Beobachtung von Kundt und Warburg im Atome des Quecksilbers, und darnach wahrscheinlich auch in denen anderer Elemente, innere Bewegungen nicht stattfinden, sich vielmehr das ganze Atom als eine einzige feste Masse bewegt.

IV. Die Bestimmung der Atomgewichte durch den Isomorphismus.

§ 50.

Wo die Beobachtungen nicht so weit geführt sind, dass eines der beiden besprochenen Hülfsmittel anwendbar ist, bietet sich als drittes Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes der fast gleichzeitig mit der Aufstellung des Gesetzes der specifischen Wärme von E. Mitscherlich entdeckte Isomorphismus dar. Ist von einem Elemente weder eine gasförmige Verbindung, noch die Wärmecapacität bekannt, kann also das Atomgewicht desselben auf den angegebenen Wegen nicht bestimmt werden, vermag aber dieses Element ein anderes, dessen Atomgewicht durch eines der besprochenen Mittel bestimmt ist, in irgend einer Verbindung ohne Aenderung der Krystallform zu ersetzen, so betrachtet man diejenige Quantität als sein Atomgewicht, welche in einer solchen Verbindung ein Atom des anderen Elementes zu ersetzen vermag.

Diese sich gegenseitig vertretenden Quantitäten isomorpher Elemente sind nämlich, wie bereits für zahlreiche Fälle nachgewiesen ist, in der Regel wenigstens, identisch mit den aus den Hypothesen von Avogadro und von Dulong und Petit gefolgerten Atomgewichten.

Es war bereits im vorigen, sowie im Anfange dieses Jahrhunderts beobachtet worden, dass oft Stoffe verschiedener Zusammensetzung eine gleiche oder beinahe gleiche Krystallgestalt zeigen. Man hatte diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären gesucht, dass gewisse Stoffe die Fähigkeit besässen, anderen ihre eigene Krystallform aufzuzwingen, wenn sie mit ihnen zusammen krystallisirten, und zwar sollten sie diesen Einfluss selbst dann äussern können, wenn sie auch nur in sehr geringer Menge vorhanden wären. So glaubte man z. B., dass die vielen in der Form

des Kalkspathes in der Natur vorkommenden Carbonate alle eine gewisse Menge Kalkspath enthielten, dem sie ihre Gestalt verdankten, und ebenso sollte der nicht in dieser, sondern in der Gestalt des Arragonites vorkommende kohlensaure Kalk stets eine gewisse Menge kohlensauren Strontian enthalten und daher in dessen Form krystallisiren. Während also das Carbonat des Calciums denen des Magnesiums, Mangans, Eisens und Zinks seine Krystallform mitzutheilen befähigt schien, sollte es selbst sich von dem des Strontiums in dessen Form zwingen lassen.

Diese Erklärung gleicher Krystallgestalt bei ungleicher Zusammensetzung wurde im Jahre 1819 von Eilhard Mitscherlich*) durch eine andere ersetzt, deren Richtigkeit sehr bald allgemein anerkannt wurde. Mitscherlich fand bei Untersuchung der Salze der Arsen- und der Phosphorsäure, dass diejenigen unter den Salzen beider Säuren, welche eine gleiche Anzahl von Atomen in der Molekel enthalten, gleiche oder doch einander sehr ähnliche Krystallformen besitzen. Um dieses auffallende Verhältniss näher zu erforschen, studirte er nach Anleitung seines Freundes G. Rose die Gesetze und die Methoden der Krystallographie**) und fand, dass die einander der Atomzahl nach entsprechenden Salze beider Säuren in der That gleiche und nicht nur ähnliche Formen haben. Indem er diese Entdeckung weiter verfolgte, zeigte er, dass die Sulfate verschiedener Metalle, z. B. des Eisens und des Kupfers, die sogenannten Vitriole, die in verschiedenen Formen krystallisiren, mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser anschiessen, also eine ungleiche Anzahl von Atomen enthalten, dass sie aber, wenn sie, gemischt krystallisirend, beide dieselbe Krystallform annehmen, auch beide dieselbe, dieser Form entsprechende Menge Krystallwasser binden, also nur dann gleiche Gestalt zeigen, wenn sie eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.

Mitscherlich glaubte anfangs, dass nur die Anzahl, nicht die Natur der Atome die Krystallform bestimme. Im weiteren Verlaufe seiner im Berzelius'schen Laboratorium fortgesetzten Untersuchungen fand er aber bald, dass die Natur der Atome von wesentlichem Einfluss sei, so zwar, dass es gewisse Gruppen von Elementen gäbe, deren Atome mit gleichviel Atomen eines oder mehrer anderer Elemente Verbindungen gleicher Krystallform

*) Abhandl. d. Berl. Akad. 9. Dec. 1819; Ann. chim. phys. 1820, **14**, 172.

**) Ueber den lebhaften und fördernden Antheil, den Rose an diesen Untersuchungen genommen, vergl. Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellsch., Jahrg. 1868, S. 621.

erzeugten*). Die zu einer solchen Gruppe gehörigen Elemente nannte er „isomorph". Er erkannte aber zugleich, dass die Verbindungen derselben mit gleichviel Atomen anderer Elemente nicht nothwendig gleiche Krystallform haben müssen, sondern nur in dem Falle, dass die Anordnung der Atome in den Verbindungen die gleiche sei. Er fand in dem sauren Natriumphosphat einen Körper, der unter verschiedenen Umständen bei gleicher Zusammensetzung zwei verschiedene Krystallformen annehmen kann, und führte nach Analogie dieses Stoffes, auch die bisher fremden Beimischungen zugeschriebene Abweichung des Arragonites von der Form des Kalkspathes auf die gleiche Eigenschaft zurück, die er später, nachdem sich die Zahl der beobachteten Fälle erheblich vermehrt hatte, als „Di-, Tri- und Polymorphie" bezeichnete. Er fasste 1821 seine Lehre dahin zusammen**), dass „eine gleiche Anzahl auf gleiche Art verbundener Atome gleiche Krystallform erzeuge; und dass die gleiche Krystallform unabhängig sei von der chemischen Natur der Atome und nur bedingt werde durch Zahl und Lagerung derselben".

Die chemische Natur erschien darnach nur in sofern von Einfluss, als durch sie Zahl und Lagerung der Atome bestimmt wird.

§ 51.

In der Entdeckung Mitscherlich's bot sich ein sehr werthvolles Hülfsmittel zur Bestimmung der Anzahl der zu einer Verbindung vereinigten Atome und folglich auch der Masse jedes einzelnen Atomes. Berzelius, der den ganzen Werth der grossen Entdeckung sofort erkannte, nahm fortan bei der Bestimmung der Atomgewichte den Isomorphismus der Elemente und Verbindungen fortwährend zur Richtschnur und legte stets mehr Gewicht auf denselben als auf die Folgerungen aus der Dichte im Gaszustande und aus der specifischen Wärme.

Es zeigte sich dabei, dass die Atomgewichte der meisten Elemente von Berzelius nach dem chemischen Verhalten, nach mehr oder weniger nahe liegenden Analogien oder auch mit einer gewissen willkürlichen Auswahl so bestimmt worden waren, dass die einander ohne Aenderung der Krystallform vertretenden Mengen der Elemente eine gleiche Anzahl von Atomen darstellten. Wo

*) Kongl. Vetenskaps-Acad. Handl. ar. 1821; Ann. chim. phys. 1822, 19, 350.

**) a. a. O. p. 419.

dieses in einzelnen Fällen nicht zutraf, änderte Berzelius seine Annahmen in dem Sinne, dass isomorphe Verbindungen nunmehr eine gleiche Zahl von Atomen in der Molekel aufwiesen. Gleichwohl gelang es ihm nicht, nach dieser Richtschnur die Atomgewichte endgültig festzustellen; vielmehr wurden gerade die von Mitscherlich und später auch von anderen Forschern eifrig fortgesetzten Untersuchungen über den Isomorphismus mehr als einmal die zwingende Veranlassung, die in Uebereinstimmung mit demselben angenommenen Atomgewichte auf's neue zu verändern. Es erscheint darnach der Isomorphismus als ein zwar werthvolles, aber doch unzuverlässiges Hülfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes.

§ 52.

Diese Unsicherheit der aus dem Isomorphismus gezogenen Schlüsse hat verschiedene Gründe.

Zunächst kommen nachweislich nicht selten Fälle gleicher Krystallform von Verbindungen vor, in welchen sich eine gleiche Anzahl von Atomen durchaus nicht annehmen lässt. Es ist also eine bestimmte Krystallform nicht nothwendig durch stets dieselbe, sondern sie kann durch verschiedene Anordnungen der Atome bedingt sein. Es ist nun meist sehr schwierig, oft geradezu unmöglich, die Fälle, in denen eine gewisse Form durch eine gleiche Anzahl von Atomen und gleiche Anordnung derselben erzeugt wird, von denen zu sondern, in welchen eine solche Gleichheit der Zahl und Ordnung auch bei gleicher Krystallform nicht stattfindet.

Um diese Sonderung vorzunehmen hat man als charakteristisches Merkmal der eigentlichen Isomorphie, der Gleichheit der Form bei gleicher Atomgruppirung, das schon von Mitscherlich studirte Zusammenkrystallisiren der Stoffe benutzt und betrachtet nur diejenigen Stoffe als wirklich isomorph, welche mit einander krystallisiren, so dass sie in beliebiger Menge in die Zusammensetzung eines und desselben Krystalles als Bestandtheile eingehen oder sich gegenseitig in gleicher Orientirung der Flächen überwachsen. Es trifft diese engere Begrenzung des Begriffes der Isomorphie ziemlich zusammen mit der von H. Kopp*) aufgestellten

---

*) Ueber Atomvolum, Isomorphismus und specifisches Gewicht. Habilitationsschrift, Giessen, 1841; Lieb. Ann. **36**, 1; s. a. dessen Abhandlung über die Verwerthung des Isomorphismus für Atomgewichtsfeststellungen, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 868; auch besonders gedruckt, Berlin bei Schade, 1879.

Bedingung, dass als isomorph nur solche Stoffe anzusehen sind, von welchen eine gleiche Anzahl von Atomen bei gleicher Krystallform auch gleiche oder annähernd gleiche Räume erfüllt, die also gleiches „Atom-“ oder, wie man heutzutage genauer sagt, gleiches „Molekularvolumen“ besitzen.

Aber auch diese Bedingungen werden von manchen Stoffen vollkommen erfüllt, in deren Molekel wir eine gleiche Anzahl von Atomen nicht annehmen können. Es giebt vielmehr eine Anzahl von Verbindungen, in welchen unzweifelhaft einzelne Atome gewisser Elemente isomorph durch Gruppen von mehren Atomen vertreten werden, eine Erscheinung, welche Th. Scheerer mit dem Namen des polymeren Isomorphismus belegt hat*). Ein schlagendes Beispiel desselben bilden die Salze des Kaliums und des Ammoniums. Schon Mitscherlich führte in seiner ersten Abhandlung**) als eine „einfache, jeder Theorie baare Thatsache“ an, dass die sich entsprechenden dieselbe Säure enthaltenden Kali- und Ammoniaksalze dieselbe Krystallform zeigen, vorausgesetzt, dass das Ammoniaksalz „zwei Proportionen Krystallisationswasser“ enthalte. Da Mitscherlich damals mit Berzelius im Stickstoff und also auch im Ammoniak noch Sauerstoff annahm, so drückte er die sich isomorph vertretenden Quantitäten z. B. der Sulfate beider Basen aus durch die Formeln:

$$\ddot{K}\dddot{S}^2 \text{ und } 2\ \dot{N}H^6\ \dddot{S}Aq^2$$

$$\text{oder } KO_2\,,\ 2\ SO_3 \text{ und } 2\ NOH_6SO_3\,,\ 2\ H_2O\,,$$

welche auch nicht entfernt gleiche Anzahl der Atome zeigen.

Als man später den Stickstoff wieder als einen einfachen Stoff ansah, und Berzelius, in Folge von Mitscherlich's späteren Arbeiten über den Isomorphismus, die Atomgewichte der Metalle auf die Hälfte ihrer früheren Werthe reducirt und das Radical Ammonium als Analogon des Kaliums eingeführt hatte, wurden sich die Formeln etwas ähnlicher, nämlich:

$$KO\,,\ SO^3 \text{ und } \not{N}\not{H}^4O\,,\ SO^3\,,$$

---

*) Siehe Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Bd. 4, 1849, S. 170, Artikel: „Isomorphismus, polymerer“; auch als Separatabdruck: Isomorphismus und polymerer Isomorphismus, Braunschweig 1850, Vorwort und S. 33 ff. Scheerer hat das Auftreten des polymeren Isomorphismus ganz unzweifelhaft in einem viel zu weiten Umfange angenommen (vergl. z. B. Will's Jahresbericht der Chemie für 1865, S. 192); aber ganz wegleugnen lässt sich derselbe nicht.

**) Ann. chim. phys. 14, 174.

wofür wir jetzt, nachdem das Atomgewicht des Kaliums, gemäss der Regel von Dulong und Petit, nochmals halbirt worden,

$$K_2SO_4 \text{ und } (NH_4)_2SO_4$$

schreiben. Aber auch hier werden immer noch zwei durch zehn Atome isomorph vertreten. Wollten wir in diesem und vielen ähnlichen Fällen von unbestrittenem Isomorphismus aus der gleichen Krystallform auf eine gleiche Anzahl von Atomen schliessen, so müssten wir annehmen, unser jetziges Kaliumatom bestehe aus mindestens fünf einfachen wirklichen Atomen, was zwar möglich aber nichts weniger als bewiesen ist.

§ 53.

Ein zweiter Umstand, der die Schlüsse aus dem Isomorphismus auf das Atomgewicht unsicher macht, ist der, dass jeder dieser Schlüsse sich nur über eine beschränkte Gruppe von Elementen und Verbindungen erstreckt, also nur innerhalb dieser eine Vergleichung ermöglicht.

So ergiebt sich z. B. aus Mitscherlich's Untersuchungen der Phosphate und Arseniate, dass Phosphor und Arsen sich in Verhältnisse von 1 : 2,42 Gewichtstheilen isomorph vertreten. Es folgt daraus, dass $P : As = 1 : 2,42$ sein muss. Wie sich aber das Atomgewicht eines dieser Elemente zu dem des Sauerstoffes oder des Wasserstoffes verhält, ist durch den Isomorphismus nicht zu ermitteln. Den Anforderungen desselben genügt (für $H = 1$ und $O = 15,96$) sowohl die Annahme $P = 62$ und $As = 150$ wie $P = 31$ und $As = 75$; denn es ist: $62 : 150 = 31 : 75 = 1 : 2,42$. Nach der ersten Annahme wird die Zusammensetzung der wasserfreien Säuren ausgedrückt durch die Formeln PO_5 und AsO_5, nach der letzten durch P_2O_5 und As_2O_5. Die Gesetze von Avogadro und von Dulong und Petit haben die Frage zu Gunsten der letzten Annahme entschieden; der Isomorphismus vermochte keine Entscheidung zu geben. Mitscherlich hat nach einander beide Arten von Formeln gebraucht.

Ebenso wurde der gleichfalls schon von Mitscherlich gefundene Isomorphismus einer grossen Zahl von Metallen, wie Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Magnesium, gleich gut durch die ältere Ansicht von Berzelius erklärt, nach welcher die stark basischen Oxyde (Oxydule) dieser Metalle aus einem Atom Metall und zwei Atomen Sauerstoff (CuO_2, FeO_2, NiO_2 etc.) bestehen sollten, wie nach der späteren, welche die Zusammen

setzung derselben aus je einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff (CuO, FeO, NiO etc.) annahm. Der Isomorphismus der Oxyde, Spinelle und Alaune lässt sich ebensowohl aus der Ansicht erklären, die Oxyde des Aluminiums, Eisens und des Chromes seien zusammengesetzt nach den älteren Formeln AlO_3, FeO_3 und CrO_3, die Oxydoxydule und Spinelle also: Fe_3O_8, $MgAl_2O_8$ u. s. w., wie nach der späteren Annahme, sie seien Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3, resp. Fe_3O_4, $MgAl_2O_4$ u. s. w. In beiden Fällen findet Vertretung durch eine gleiche Anzahl von Atomen statt.

Berücksichtigt man indessen, dass nach Avogadro's Regel das Atomgewicht des Chromes nicht grösser als $Cr = 52,4$ sein kann*), so ergiebt sich für das Chromoxyd die Formel Cr_2O_3 und für den Chromeisenstein $FeCr_2O_4$; und hieraus ergeben sich weiter für Eisenoxyd, Thonerde, Magneteisen, Spinelle u. s. w. die Formeln Fe_2O_3, Al_2O_3, Fe_3O_4, $MgAl_2O_4$ u. s. w.

Ganz ähnlich ist es in anderen Gruppen von Elementen. Fast in jeder erscheinen verschiedene Annahmen über die Atomgewichte möglich, die sich sämmtlich in Uebereinstimmung mit den Gesetzen des Isomorphismus befinden; erst wenn das Atomgewicht für eines der isomorphen Elemente anderweit bestimmt ist, dient der Isomorphismus zur Bestimmung der den anderen Gliedern der Gruppe zukommenden Atomgewichte.

In manchen Fällen aber wird ein Uebergang von einer zur anderen Gruppe dadurch möglich, dass ein oder einige Elemente mehren Gruppen angehören. Werthvolle Beispiele dieser Art bilden u. a. das Chrom und das Mangan. Schon Mitscherlich entdeckte, dass diese beiden Metalle nicht nur untereinander und mit einer grossen Zahl anderer Metalle wie Eisen, Kobalt, Nickel, Zink u. a. in vielen ihrer Verbindungen isomorph auftreten, sondern beide auch mit dem Schwefel und dem Selen und das Mangan mit dem Chlor isomorphe Vertretung zeigen.

Der Isomorphismus der Chromate und Manganate mit den Sulfaten und Seleniaten wurde der entscheidende Grund für Berzelius, die Atomgewichte des Chromes und Manganes auf die Hälfte der bis dahin angenommenen Werthe zu verkleinern**). Diese Aenderung fand sofort allgemeinen Beifall. Dagegen hat der Isomorphismus der Permanganate und Perchlorate nicht sogleich sämmtliche Chemiker veranlasst, die Atomgewichte des Manganes

*) s. § 23, S. 57.

**) Berzelius, Jahr.-Ber. No. 7 für 1826, S. 69.

und des Chlores so anzunehmen, dass der Isomorphismus in einer gleichen Anzahl von Atomen begründet erscheint. Vielmehr ist die Zusammensetzung des Kaliumpermanganates und Perchlorates lange Jahre hindurch von manchen Chemikern durch die sich nicht entsprechenden Formeln:

$$KO\,,\ Mn_2O_7 \text{ und } KO\,,\ ClO_7$$

ausgedrückt worden, während Berzelius seit Mitscherlich's Untersuchung beider Salze stets:

$$KO\,,\ \not{M}nO_7 \text{ und } KO\,,\ \not{C}lO_7$$

oder $$KO\,,\ Mn_2O_7 \text{ und } KO\,,\ Cl_2O_7$$ schrieb.

Nachdem man heute das Atomgewicht des Kaliums abermals halbirt hat, damit es dem Gesetze von Dulong und Petit genüge, schreibt man jetzt:

$$KMnO_4 \text{ und } KClO_4\,,$$

nimmt also, wie es Berzelius that, die Zusammensetzung der isomorphen Verbindungen so an, dass beide dieselbe Anzahl von Atomen enthalten.

§ 54.

Während in diesen Fällen die Ansicht von Berzelius im wesentlichen allgemein zur Geltung gekommen ist, so dass die jetzt angenommenen Atomgewichte für *Cu*, *Cd*, *Zn*, *Ni*, *Co*, *Fe*, *Mn*, *Cr*, *S*, *Se* und *Cl* mit dem Mitscherlich'schen Gesetze des Isomorphismus im Einklange sich befinden, so ist in anderen Fällen Berzelius gerade durch das Bemühen, diesem Gesetze überall getreu zu bleiben, zur Annahme von Werthen für die Atomgewichte geführt worden, welche nach unseren jetzigen Anschauungen durchaus unrichtig sind.

Als Regnault auf Grund seiner Bestätigung der Bestimmung von Dulong und Petit die Forderung wiederholte, dass das Atomgewicht des Silbers halbirt werde, damit sich dasselbe mit dem Gesetze der specifischen Wärme im Einklange befinde, lehnte Berzelius*), wenn auch nicht ganz unbedingt, diese Aenderung ab, indem er gegen dieselbe besonders den Isomorphismus der Natriumverbindungen mit denen des Silbers geltend machte. Als es später Regnault gelang, die specifische Wärme des Natriums zu bestimmen, sah man, dass dieser Grund hinfällig war, da auch das Atomgewicht des Natriums halbirt werden musste, um dem Gesetze von Dulong und Petit zu genügen.

*) Lehrb. 5. Aufl., 3, 1215.

Berzelius glaubte auch aus dem vermeintlichen Isomorphismus des Granates mit dem Magneteisen folgern zu dürfen, dass das Atomgewicht des Siliciums so anzunehmen sei, dass die Zusammensetzung der wasserfreien Kieselsäure durch die Formel SiO_3 dargestellt würde*), während nicht nur aus der Regel Avogadro's, sondern auch aus dem wirklichen Isomorphismus der Verbindungen des Silicium's mit denen des Zinnes, Titanes und Zirconium's folgt, dass das Atomgewicht des Silicium's nur $^2/_3$ so gross sein kann, als es Berzelius angenommen, nämlich so, dass die Zusammensetzung des Kieselsäureanhydrides durch die Formel SiO_2 ausgedrückt wird.

Wenn Berzelius in seinen Folgerungen aus dem Isomorphismus zuweilen irre ging, so darf es uns nicht wundern, wenn dasselbe auch anderen Chemikern begegnete. Besonders leicht geschah dies in denjenigen Fällen gleicher Krystallgestalt, welche bis jetzt noch nicht auf eine gleiche Zahl und Ordnung der Atome zurückgeführt werden konnten. So hat z. B. nach Mitscherlich**) das Barytsalz der Uebermangansäure dieselbe Krystallform wie die wasserfreien Natronsalze der Schwefel- und der Selensäure. Wir drücken die Zusammensetzung dieser drei Salze gegenwärtig durch die Formeln

$$BaMn_2O_8\ ,\ Na_2SO_4 \text{ und } Na_2SeO_4$$

aus, welche keine gleiche Anzahl von Atomen zeigen. Um eine solche zu erreichen, hat früher Clarke***) vorgeschlagen, das Atomgewicht des Natriums doppelt so gross als damals, d. i. viermal so gross, als wir jetzt thuen, anzunehmen, wodurch die Formeln

$$BaMn_2O_8\ ,\ NaS_2O_8 \text{ und } NaSe_2O_8$$

werden würden. Für diese Aenderung des Atomgewichtes wäre heute, ausser der Krystallform dieser Verbindungen, kein irgend nennenswerther Grund anzuführen. Ob die Gleichheit der Krystallform einen inneren Grund in einer jetzt nicht ersichtlichen Gleichheit in der Anordnung der Atome hat oder lediglich zufällig ist, vermögen wir bis jetzt nicht zu übersehen.

Die Fälle solcher Unsicherheit sind ziemlich zahlreich. Sie machen die Schlüsse aus dem Isomorphismus auf die Atomgewichte ebenfalls unsicher, besonders seitdem Marignac darauf aufmerksam gemacht, dass Gleichheit der Anzahl von Atomen in der Molekel

---

*) Daselbst **3**, 1204 u. a. a. O.

) Pogg. Ann. 1832, **25, 301.

***) Lieb. Ann. 1838, **27**, 167; s. a. Kopp ebendas. 1840, **36**, 4.

nicht unbedingt erforderlich ist, damit Verbindungen isomorph seien*). Er hält „die Annahme für nothwendig, dass, wenn zwei zusammengesetzte Körper dasselbe Element oder dieselbe Gruppe von Elementen als dem Gewichte nach vorwiegenden gemeinsamen Bestandtheil in sich enthalten, sie darauf allein hin isomorph sein können, wenn auch die anderen Elemente, bezüglich deren sich die Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung zeigt, nicht eine ähnliche oder isomorphe Atomgruppirung ausmachen."

Marignac hat ferner gezeigt, dass gewisse Atomgruppen sich wechselseitig isomorph vertreten können, auch wenn die einzelnen diese Gruppen bildenden Atome sonst nicht einander isomorph auftreten. Eines der auffallendsten Beispiele dieser Art ist der Isomorphismus der Titanfluoride mit den Oxyfluoriden des Niobs und des Wolframs. So sind nach Marignac's Untersuchung**) isomorph die Verbindungen:

$$K_2TiF_6, H_2O\ ,\ K_2NbOF_5, H_2O \text{ und } K_2WO_2F_4, H_2O$$

und ferner unter einander isomorph:

$$CuTiF_6, 4H_2O\ ,\ CuNbOF_5, 4H_2O \text{ und } CuWO_2F_4, 4H_2O.$$

Die sich hier isomorph vertretenden Gruppen sind TiF_2, $NbOF$ und WO_2, für deren einzelne Bestandtheile bisher der Isomorphismus nicht beobachtet wurde, da wir noch keine isomorphe Vertretung eines Atomes Ti durch Nb oder W, noch auch eine solche von F durch O kennen gelernt haben. Freilich ist nicht unbedingt ausgeschlossen, dass eine solche nicht vielleicht später einmal beobachtet werden sollte, mag dies auch etwas unwahrscheinlich sein, da gewöhnlich in chemischen Umsetzungen nicht O durch F, sondern O durch $2F$ ersetzt zu werden pflegt, also in den meisten anderen Verhältnissen O mit $2F$, und nicht mit F gleichwerthig auftritt.

§ 55.

Durch diese Erweiterungen, welche das Mitscherlich'sche Gesetz des Isomorphismus erfahren, ist seine Anwendung zur Bestimmung der Atomgewichte sehr viel unsicherer geworden, so dass man sich seiner in den meisten Fällen nur mit grosser Vorsicht bedienen kann. Immerhin aber behält der Isomorphismus eine hohe Bedeutung für die Atomgewichtsbestimmung; nur die

*) Lieb. Ann. 1864, **132**, 29.

) Compt. rend. 1865, **60, 234; Will, Jahr.-Ber. der Chemie f. 1865, S. 198 ff.

Form, in welcher sein Einfluss zur Geltung kommt, hat sich nicht unwesentlich verändert. Während er zu Berzelius' Zeiten sehr oft die entscheidende Stimme führte, dient er jetzt vorwiegend, um einerseits zweifelhafte und unrichtige Bestimmungen von Atomgewichten aufzufinden und zu deren Feststellung nach den Regeln von Avogadro oder von Dulong und Petit anzuregen, andererseits aber um die mit Hülfe dieser Regeln bestimmten Atomgewichte nachträglich zu bestätigen. Es hat sich nämlich durch zahllose Beobachtungen klar herausgestellt, dass die aus der Dampfdichte der Verbindungen oder der specifischen Wärme der Elemente hergeleiteten Werthe der Atomgewichte mindestens so gut und meistens besser den Gesetzen des Isomorphismus entsprechen, als alle nach anderen leitenden Gesichtspunkten, wie z. B. der chemischen oder elektrolytischen Aequivalenz, angenommenen oder anzunehmenden Atomgewichtswerthe. Es ist eine grosse Zahl von Fällen bekannt, in denen nach den früher im Widerspruche mit den Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit angenommenen Atomgewichten der gleichen Krystallform gewisser Verbindungen nicht eine gleiche Zahl und Ordnung von Atomen entsprach, welche nach Annahme der jetzt gebräuchlichen Atomgewichte sofort hervortrat.

Eines der auffallendsten Beispiele dieser Art ist der Isomorphismus des Chilisalpeters mit dem Kalkspath und des Kalisalpeters mit dem Arragonit. So lange man die Zusammensetzung dieser Stoffe in den Gmelin'schen sogenannten Aequivalentgewichten durch die Formeln:

$$NaO,NO_5 = NaNO_6 \text{ und } CaO,CO_2 = CaCO_3$$
$$KO,NO_5 = KNO_6 \text{ und } CaO,CO_2 = CaCO_3$$

ausdrückte, erschien die Uebereinstimmung in der Krystallform als ein Spiel des Zufalls. Seit man sich jetzt der Ausdrücke:

$$NaNO_3 \text{ und } CaCO_3 \text{ , } KNO_3 \text{ und } CaCO_3$$

bedient, erscheint die Gleichheit der Krystallform in der gleichen Anzahl der zu einer Molekel zusammengetretenen Atome begründet*).

*) s. Schaffgotsch, Pogg. Ann. 1839, **48**, 335; H. Kopp, Lieb. Ann. 1863, **125**, 372. Den Nachweis, dass hier wirklicher und nicht etwa nur scheinbarer Isomorphismus stattfindet, haben zuerst Marx, Frankenheim und Sénarmont geliefert (Compt. rend. 1854, **38**, 105); Bestätigungen s. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, **4**, 53 und 104. Literaturangaben bei H. Kopp, daselbst 1879, **12**, 914, Anm. 2.

Dieselbe Krystallform kommt aber auch den Rothgültigerzen Ag_3AsS_3 und Ag_3SbS_3 zu, in welchen wir nicht dieselbe Anzahl von Atomen wie in jenen beiden Verbindungen annehmen können.

§ 56.

Wo eine sicher und unzweifelhaft nachgewiesene Gleichheit der Krystallform nicht mit einer analogen Zusammensetzung zusammen zu fallen scheint, nehmen wir Veranlassung, die bisherigen analytischen Untersuchungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

So folgerte Marignac aus dem Isomorphismus der Fluoride des von H. Rose so genannten Unterniobs mit den entsprechenden Verbindungen des Titanes und des Zinnes, dass Rose's sogenanntes Unterniob nicht ein Element und eine allotrope Modification des Niobes sein könne, vielmehr sein vermeintliches Atomgewicht, welches für TiF und SnF isomorph eintreten kann, zusammengesetzt sein müsse aus einem Atom eines metallischen und einem Atom eines nicht metallischen Elementes. Die nähere Untersuchung zeigte ihm in der That, dass dasselbe aus einem Atome Niob und einem Atome Sauerstoff bestehe, wonach die Gruppe NbO isomorph mit TiF und SnF auftritt, ganz entsprechend dem Mitscherlich-schen Gesetze*). Das von Marignac dem entsprechend zu $Nb = 94$ (wenn $H = 1$) berechnete Atomgewicht des Niobs wurde von Deville und Troost durch Bestimmung der Dampfdichte des Chlorides $NbCl_5$ bestätigt**).

Der Isomorphismus des Vanadinites mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit, welchem bis dahin keine analoge Zusammensetzung entsprach, wurde für Roscoe Veranlassung, die Verbindungen des Vanadins neu zu untersuchen und dessen Atomgewicht zu bestimmen. Er fand, dass, was man bisher für ein Atom Vanadin gehalten, aus zwei Atomen des wirklichen Vanadins und zwei Atomen Sauerstoff bestehe***). Dieses Ergebniss wurde von ihm nach der Avogadro'schen Regel durch die Bestimmung der Dampfdichte des Oxychlorides $VOCl_3$†) und des Clorides VCl_4††) bestätigt. Die genannten isomorphen Verbindungen zeigen nach dieser Berichtigung des Atomgewichtes analoge Zusammensetzung:

---

*) Compt. rend. 1865, **60**, 234; Lieb. Ann. 1865, **135**, 49.

) Compt. rend. 1865, **60, 1221; Lieb. Ann. 1865, **136**, 249.

***) Lond. Phil. Trans. f. 1868, 1, Lieb. Ann. 1868, **6**. Suppl., 77.

†) Lieb. Ann. 1868, **6**. Suppl.-Bd., 108.

††) Lieb. Ann. 1870, **7**. Suppl.-Bd., 75.

$Pb_5V_3O_{12}Cl$, $Ca_5P_3O_{12}F$, $Ca_5P_3O_{12}Cl$,
Vanadinit, Fluorapatit, Chlorapatit,

$Pb_5P_3O_{12}Cl$, $Pb_5As_3O_{12}Cl$,
Pyromorphit, Mimetesit.

So überzeugend in diesen und ähnlichen Fällen auch die Folgerungen aus dem Isomorphismus erscheinen mögen, so hat man doch in neuerer Zeit stets die nach demselben aus den chemischen Analysen gefolgerten Atomgewichte noch der Bestätigung durch die Bestimmung der Atomwärme oder des Molekularvolumens einer oder einiger Verbindungen des betreffenden Elementes bedürftig erachtet und erst nach Erlangung dieser Bestätigung das Atomgewicht als endgültig festgestellt angenommen.

Nur wo ein Element in zahlreichen, genau und zuverlässig analysirten Verbindungen unzweifelhaften Isomorphismus mit den Verbindungen anderer Elemente zeigt, deren Atomgewicht nach den Regeln von Avogadro oder von Dulong und Petit sicher bestimmt ist, nimmt man das Atomgewicht unbedenklich so an, wie es den Forderungen des Isomorphismus entspricht. So wurde seit Marignac's Untersuchung*) der isomorphen Verbindungen des Tantals und des Niobs das Atomgewicht des Tantals $Ta = 182$ entsprechend dem des Niobs $Nb = 94$ angenommen, obwohl die specifische Wärme des Tantals unbekannt ist, und die Dampfdichte des Chlortantals von Deville und Troost in ihren ersten mit unreinem Material angestellten Versuchen nicht so gefunden wurde**), dass aus ihr jenes Atomgewicht hätte hergeleitet werden können.

Bei Schlussfolgerungen dieser Art ist aber grosse Vorsicht geboten. So hatte man z. B. aus dem vermeintlichen Isomorphismus der Sulfate des Didymes und seiner Verwandten mit dem des Kadmiums die Atomgewichte jener Elemente zu $^2/_3$ des Werthes angenommen, der ihnen nach der später bestimmten specifischen Wärme zukommt. Neuerdings hat nun H. Kopp gezeigt***), dass jener Isomorphismus in Wirklichkeit nicht besteht, da die Salze nicht zusammen krystallisiren und sich nicht gegenseitig überwachsen.

Wenn bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse der Isomorphismus allein zur Feststellung der Atomgewichte in der

*) s. Will's Jahresber. f. 1866, S. 200 ff.
**) ebendaselbst S. 203.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 909 ff.

Regel nicht genügt, so ist er doch stets ein sehr wichtiges Mitt
zur Prüfung und Bestätigung der aus der Dampfdichte oder d
specifischen Wärme gefolgerten Atomgewichte und hat als solch
viel zu deren allgemeiner Annahme beigetragen. Die nach de
Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit bestimmte
Werthe der Atomgewichte genügen besser, als alle sonst jema
angenommenen oder noch anzunehmenden Werthe den Gesetz
des Isomorphismus, so sehr, dass diese vielfach erst durch die
neuen Atomgewichte zur vollen Geltung gelangt sind. Ja, w
dürfen für unsere Kenntniss dieser letzteren Gesetze jetzt manch
wichtigen Fortschritt erwarten, der so lange unmöglich war, a
es an einheitlichen, allgemein anerkannten Grundsätzen für d
Bestimmung der Atomgewichte fehlte. Für die nächste Zukun
wenigstens dürfte die Lehre vom Isomorphismus noch mehr de
Einfluss der gegenwärtig geltenden Atomgewichtsbestimmung z
erfahren haben, als sie selbst auf diese Einfluss zu üben im Stan
sein wird.

V. Das Wesen der chemischen Atome.

§ 57.

So unentbehrlich auch die Kenntniss der Atom- oder Aequivalentgewichte den Chemikern für ihre analytischen und stöchiometrischen Arbeiten war, so ist doch die eigentliche Natur der Atome auffallend selten Gegenstand ihrer Untersuchungen gewesen. Die Beantwortung, ja die Besprechung der Frage nach dem Wesen der Atome ist von den Chemikern selten gesucht, meistens umgangen oder ganz vermieden worden. Was wir über das Wesen der Atome bis jetzt mit einiger Bestimmtheit aussagen können, ist ausserordentlich wenig; doch ist allmählich ein Anfang gewonnen worden, von dem ausgehend wir hoffen dürfen später zu einer entwickelungsfähigen Hypothese über das Wesen der Atome zu gelangen, deren theoretische Consequenzen sich mit den Ergebnissen der Beobachtung werden vergleichen lassen.

Wie schon in § 3 angeführt wurde, entziehen sich die Atome der unmittelbaren Beobachtung; sie sind nur hypothetisch angenommene Grössen. Da jedoch ohne die atomistische Hypothese eine grosse Zahl nicht nur chemischer, sondern auch physikalischer Erscheinungen einer theoretischen Erklärung gänzlich ermangeln würde, so hat diese Hypothese einen sehr hohen Grad der Wahrscheinlichkeit gewonnen. Wenn aber auch die Annahme discreter Massentheilchen von bestimmtem, unveränderlichem Gewichte für die chemische wie für fast jede physikalische Theorie die unerlässliche Grundlage bildet, so bleibt doch noch ein weiter Spielraum für die Vorstellungen, welche man sich über die sonstigen Eigenschaften dieser elementaren Massentheilchen oder Atome bilden will.

Dass den Atomen nothwendig Gewicht beigelegt werden muss, ist nicht bestritten worden, doch hat man lange geglaubt, dass dieses Gewicht nur in relativem, nicht nach absolutem Maasse bestimmt werden könne. In neuerer Zeit ist aber eine, freilich

zunächst nur angenäherte Bestimmung des absoluten Gewichtes der Molekeln und damit auch der Atome gelungen, auf Grund von Messungen der von diesen kleinen Massentheilen erfüllten Räume.

Die Frage nach der räumlichen Ausdehnung derselben ist vielfach in der Schwebe gehalten worden. Wie die Vertreter der theoretischen Physik im 17ten und der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts ihren Betrachtungen und Entwickelungen in der Regel die Annahme zwar sehr kleiner, aber doch noch räumlich ausgedehnter Massentheilchen zu Grunde gelegt hatten, so schrieb auch Dalton, der Urheber unserer chemischen Atomtheorie, seinen Atomen ganz bestimmt eine räumliche Ausdehnung zu*). Später ist wohl auch hie und da mit mehr oder weniger Bestimmtheit angenommen worden, die Atome seien „unendlich klein" oder auch, bestimmter ausgedrückt, sie entbehrten gänzlich der räumlichen Ausdehnung und seien nur sogenannte Kraftcentra, d. i. Punkte, nach welchen Kräfte oder Bewegungen gerichtet seien. Diese Auffassung hat an Boden verloren in Folge der neueren Untersuchungen auf verschiedenen Gebieten der Molekularphysik, welche gezeigt haben, dass wenigstens die Molekeln eine räumliche Ausdehnung besitzen müssen, da aus der Annahme unendlich kleiner Molekeln sich Folgerungen ergeben, welche mit den beobachteten Thatsachen nicht in Einklang zu bringen sind. Es ist sogar möglich geworden, aus der theoretischen Untersuchung der verschiedensten Molekularwirkungen Folgerungen zu ziehen, welche eine ungefähre Schätzung der Grenzen erlauben, innerhalb welcher die Dimensionen der Molekeln verschiedener Stoffe liegen müssen. Einige dieser Folgerungen sind vor einiger Zeit von William Thomson in einem populären Vortrage**) zusammengestellt und dabei gezeigt worden, dass zwischen den aus sehr verschiedenen Untersuchungen gezogenen Folgerungen eine über alle Erwartung grosse Uebereinstimmung besteht, durch welche die Wahrscheinlichkeit, dass jene Folgerungen nicht unrichtig seien, ausserordentlich erhöht wird. Dieselben ergeben, dass der Durchmesser einer Molekel irgend einer Substanz niemals kleiner sein kann, als der fünfzigmillionte Theil eines Millimeters, meistens aber erheblich grösser ist.

---

*) so z. B. in seinem New System of chemical philosophy Bd. I., Cap. II, Abschn. I, S. 164 der deutschen Uebersetzung von F. Wolff, Berlin, 1812.

) Nature, No. 22, 31. March 1870; Silliman, Amer. Journ. of. science and arts [2], **50, 38; Lieb. Ann. 1871, **157**, 54.

Besonders geben die Eigenschaften und das Verhalten der Gase und Dämpfe verschiedene Anhaltspunkte zur Bestimmung der Grösse ihrer Molekeln. Aus ihrer Reibungsconstante und der Vergleichung ihrer Raumerfüllung im tropfbaren und gasförmigen Zustande, sowie aus den Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze lässt sich das Volumen zunächst aller in einem bestimmten Raume enthaltenen Theilchen, ferner das eines einzelnen Theilchens, daraus die Anzahl und schliesslich auch das Gewicht eines einzelnen Theilchens angenähert berechnen*). Es ergiebt sich so, dass der Durchmesser einer Molekel der bis jetzt hinreichend untersuchten Stoffe meist kleiner als ein Milliontel-Millimeter ist, aber grösser als der zehnte Theil eines solchen, ferner, dass die Anzahl der Molekeln, welche bei Mitteltemperatur von etwa 20° C. und dem Drucke einer Atmosphäre 1 Cubikcentimeter jeder gasförmigen, der Regel Avogadro's gehorchenden Substanz enthält, nach Trillionen zählt und zwar nach jenen Rechnungen etwa 21 Trillionen Molekeln beträgt. Da nun 1 cbcm. Wasserstoff unter den angegebenen Umständen 0,0835 Milligramm wiegt, so ergiebt sich das Gewicht einer Molekel Wasserstoff:

$$\mathfrak{H} = H_2 = \frac{0{,}0835}{21 \,.\, 10^{18}} = \frac{4}{10^{21}} = \overset{\text{mgr.}}{0{,}000\,000\,000\,000\,000\,000\,004}$$

oder eine Quadrillion Wasserstoffmolekeln wiegt etwa 4 Gramm, wonach sich das Molekulargewicht jeder beliebigen anderen Substanz nach der Regel Avogadro's ebenfalls leicht in absolutem Gewichte berechnen lässt.

§ 58.

Volumen und Gewicht der Atome lassen sich aus denen der Molekeln nicht ohne weiteres berechnen, da wir erstens die absolute Anzahl der die Molekel bildenden Atome kennen und zweitens wissen müssen, ob der von der Molekel eingenommene Raum von den Atomen völlig erfüllt, oder diese durch leere Zwischenräume von einander getrennt werden.

Wir haben zwar in unseren Betrachtungen über die Bestimmung der Molekulargewichte (im III. Abschnitt) die Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome bestimmt, jedoch dabei (§ 22) den

---

*) Das Nähere s. in: O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Abschnitt III, „Ueber die unmittelbaren Eigenschaften der Molekeln", besonders §§ 101 bis 107, S. 223 ff.

Vorbehalt machen müssen, dass das wirkliche Atomgewicht möglicherweise ein rationaler Bruchtheil des von uns bestimmten sein könnte, so dass die Anzahl der Atome in einer Molekel ein Vielfaches der nach Avogadro's Regel gefundenen Zahl sein würde. Wenn wir aber auch nicht ganz sicher beweisen können, dass wirklich, wie wir annehmen, z. B. in einer Molekel Salzsäure ein Atom Wasserstoff mit einem Atome Chlor, und nicht vielleicht zwei mit zweien, oder drei mit dreien u. s. w. vereinigt sind, so dürfen wir doch behaupten, dass eine Molekel Salzsäure nicht etwa fünfzig oder hundert einfache Atome enthält. Wären in derselben z. B. fünfzig Atome Wasserstoff mit fünfzig Atomen Chlor vereinigt, so möchte es leicht geschehen, dass auch einmal ein oder einige Atome an dieser Zahl fehlen könnten, ohne dass das Gleichgewicht des ganzen Systemes aufgehoben würde. Das Fehlen eines einzigen Chloratomes würde aber das Gewichtsverhältniss der beiden Bestandtheile von *1 : 35,37* auf *1 : 34,69* herabdrücken, eine Aenderung, welche weit ausserhalb der Fehlergrenzen unserer stöchiometrischen Bestimmungen liegen würde.

Die Frage, ob das Verhältniss der Bestandtheile chemischer Verbindungen constant oder variabel sei, hat Stas bei seinen umfangreichen Untersuchungen über die Atomgewichte der Elemente einer besonderen Prüfung unterworfen*). Die zu diesem Zwecke dienenden Versuche wurden mit der allen von Stas ausgeführten stöchiometrischen Bestimmungen eigenen ausserordentlichen Genauigkeit angestellt, so dass sie auch ganz ungemein kleine Schwankungen in den Atomgewichten der Elemente hätten erkennen lassen, wenn solche überhaupt vorkämen. In den Versuchen z. B., in welchen geprüft wurde, ob das Verhältniss des Atomgewichtes des Jodes zu dem des Silbers im Jodüre dasselbe sei wie im Jodate, hätten selbst Veränderungen von nur einem Hunderttausendtheile des Werthes einer dieser Grössen der Beobachtung nicht entgehen können**). Da sie nicht beobachtet wurden, dürfen wir schliessen, dass jenes Verhältniss mindestens bis auf $^1/_{100000}$ seines Werthes und wahrscheinlich absolut constant sei. Diese Constanz des Verhältnisses, in welchem sich beide Stoffe vereinigen, würde schwerlich vorhanden sein, wenn die Anzahl der zusammentretenden Atome eine grosse wäre. Wir können also annehmen, dass die Zahl der

---

*) J. S. Stas, Nouvelles recherches sur les proportions chimiques, etc. I. Mémoire, p. 27—108; Aronstein's Uebersetzung S. 29—107.

**) Daselbst p. 68—77, Uebersetzung S. 69—77.

zu einer Molekel vereinigten Atome nicht sehr gross, die Masse des Atomes also im Verhältniss zur Masse der Molekel nicht verschwindend klein ist.

Da aber die in § 27 besprochenen Versuche von Kundt und Warburg es im höchsten Grade wahrscheinlich machen, dass das Molekulargewicht des Quecksilbers wirklich gleich dem Atomgewichte und nicht gleich einem Vielfachen desselben sei, dass also wenigstens für dieses Element das nach Avogadro und Dulong und Petit bestimmte Atomgewicht nur ein einziges einheitliches Massentheilchen bildet, so wird es ebenso auch für alle anderen nach denselben Regeln bestimmten Atomgewichte höchst wahrscheinlich, ja fast gewiss. Wir dürfen daher die Anzahl der in einer Molekel enthaltenen Atome wirklich so annehmen, wie sie sich nach Avogadro's Regel ergiebt.

Damit ist aber nicht gesagt, dass nun auch der Raum, den die Molekel einnimmt, gleich der Summe der Raumerfüllungen der Atome sei; denn da die Atome jedenfalls lebhafte Bewegungen ausführen, so ist es so gut wie unzweifelhaft, dass der Raum, den die Molekel umfasst, nicht völlig durch die Masse der Atome erfüllt werde; andererseits aber ist es auch nicht wahrscheinlich, dass der Raum, den die Atome wirklich einnehmen, nur einen sehr kleinen Theil des von der Molekel eingenommenen Raumes bilde. Wir dürfen also schliessen, dass der von den Atomen erfüllte Raum zwar sehr klein, aber doch nicht verschwindend klein sei.

§ 59.

An die Frage nach der Raumerfüllung der Atome schliesst sich sehr nahe die Frage an, ob sie wirkliche ἄτομοι, wirklich untheilbare Massentheilchen und damit die letzten Elemente seien, in welche die Materie aufgelöst werden kann. Diese Frage ist bis jetzt nicht mit Bestimmtheit zu beantworten, doch lassen sich manche Gründe für die Ansicht geltend machen, dass die Atome zwar Massentheilchen einer höheren Ordnung als die Molekeln, aber doch noch nicht die letzten, kleinsten Massentheilchen seien. Es scheint vielmehr, dass, wie die Massen von grösserer, unseren Sinnen wahrnehmbarer Ausdehnung aus Molekeln, die Molekeln oder Massentheilchen erster Ordnung aus Atomen oder Massentheilchen zweiter Ordnung sich zusammensetzen, so auch die Atome wiederum aus Vereinigungen von Massentheilchen einer dritten, höheren Ordnung bestehen.

Zu dieser Ansicht leitet zunächst schon die Erwägung, dass wenn die Atome unveränderliche, untheilbare Grössen wären, wir ebenso viele Arten von durchaus verschiedenen Elementarmaterien annehmen müssten, als wir chemische Elemente kennen. Die Existenz von einigen sechzig oder noch mehr grundverschiedenen Urmaterien ist aber an sich wenig wahrscheinlich. Sie wird noch unwahrscheinlicher durch die Kenntniss gewisser Eigenschaften der Atome, unter denen besonders die wechselseitigen Beziehungen, welche die Atomgewichte der verschiedenen Elemente zu einander zeigen, Beachtung verdienen.

Schon kurz nach der allgemeinen Anerkennung der Dalton-schen Atomtheorie stellte Prout*) im Jahre 1815 die Ansicht auf, die Urmaterie, aus welcher alle Elemente zusammengesetzt seien, sei der Wasserstoff, und demgemäss seien die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache vom Atomgewichte dieses Urelementes. Diese namentlich von Th. Thomson und später von Dumas vertheidigte Ansicht befindet sich mit unseren genauesten stöchiometrischen Bestimmungen nicht im Einklange. Die eigens zu ihrer Prüfung ausgeführten Untersuchungen von Berzelius, Turner, Marignac und Stas haben ergeben, dass die Atomgewichte vieler Elemente zwar nahezu, aber nicht genau rationale Vielfache von dem des Wasserstoffes sind, also nicht genau durch ganze Zahlen ausgedrückt werden, wenn das Atomgewicht des Wasserstoffes zur Einheit genommen wird**), noch auch unter sich in rationalen Verhältnissen stehen.

Es ist indessen sehr bemerkenswerth, was besonders Marignac a. a. O. hervorgehoben hat, dass unter den bestbestimmten Atomgewichten die ganz überwiegende Mehrzahl nahezu mit rationalen Vielfachen vom Atomgewichte des Wasserstoffes zusammenfällt,

---

*) Annals of Philosophy by Th. Thomson, **6**, 321.

**) Zur Geschichte der Prout'schen Hypothese und ihrer Prüfung vergl. besonders:

H. Kopp, Geschichte der Chemie, **2**, 391 ff.

J. J. Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, 5. Aufl., **3**, 1173 ff.

J. S. Stas, Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques, Bruxelles 1860, p. 6 ff. und p. 131 ff. (Bull. Acad. roy. Brux. [2] **10**, No. 8).

—, Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques etc., 1865, Introduction. (Mém. Acad. roy. Brux. **35**, 1865.) (Die Einleitung findet sich, wörtlich übersetzt, auch: Lieb. Ann. **4**. Suppl.-Bd., 168.)

C. Marignac, Arch. sciences phys. nat. 1860, **9**, 101, 1865, **24**, 375; auch Lieb. Ann., **4**. Suppl.-Bd., 201.

was nicht wohl auf reinem Zufalle beruhen kann. Es ist wohl denkbar, dass die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleineren Elementartheilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes, bestehen, dass aber ihre Gewichte darum nicht als rationale Vielfache von einander erscheinen, weil ausser den Theilchen dieser Urmaterie etwa noch grössere oder geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtlosen den Weltraum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome eingehen. Es ist das eine Hypothese, die nicht unzulässig erscheint und, obwohl sie zur Zeit weder erwiesen noch widerlegt werden kann, doch in weiterer Ausführung, vielleicht zukünftig lohnende Früchte zu tragen vermag, wenn sich auch für den Augenblick die Gewinnung solcher noch nicht erwarten lässt.

§ 60.

Unsere Forschung nach dem Wesen und der möglichen Zusammensetzung der Atome muss zunächst darauf gerichtet bleiben, das empirisch gewonnene Material zu vermehren, kritisch zu prüfen, zu berichtigen und systematisch zu ordnen. Damit ist allerdings schon ein viel versprechender Anfang gemacht worden. Die fast alle bekannten Elemente umfassenden, meist schon sehr genauen Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius sind für manche Elemente durch noch genauere berichtigt und ersetzt worden. Nachdem C. Marignac schon in den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts eine ganz ausserordentliche Genauigkeit und Sicherheit in seinen systematisch zusammengreifenden stöchiometrischen Bestimmungen erreicht hatte, hat zuletzt Stas durch seine mit dem grössten Aufwande von Scharfsinn, Kühnheit, Sorgfalt und Geduld und mit unerhört grossen materiellen Opfern ausgeführten Arbeiten*) die Methoden der Atomgewichtsbestimmung so vervollkommnet, dass die Atomgewichtszahlen einer ganzen Reihe von Elementen bis auf den tausendsten, einige sogar bis auf den zehntausendsten Theil ihres Werthes sicher bestimmt sind. Dieser Erfolg erscheint um so grösser, wenn man bedenkt, dass die Atomgewichte mancher Elemente, die bisher nicht nach so ausgezeichneten Methoden untersucht wurden, nachweislich Fehler enthalten, welche bei vielen etliche Hunderttheile, bei einigen sogar

*) s. die Note auf vor. S.

mehre Zehntheile ihres Werthes betragen können*). Erst wenn die Atomgewichte aller oder doch der meisten Elemente mit einer wenigstens annähernd ebenso grossen Genauigkeit und Sicherheit bestimmt sein werden, wird es möglich sein, die gesetzmässigen Beziehungen, in denen die Atomgewichte der verschiedenen Elemente zu einander stehen, genau festzustellen, ihre ursächlichen Momente aufzusuchen und damit einen tieferen Einblick in das Wesen der Atome zu gewinnen.

Obschon diese Beziehungen gegenwärtig sich meist nur ungefähr und mit geringer Sicherheit und Genauigkeit ermitteln lassen, verdienen sie doch schon als erster Ausgangspunkt der Forschung auf diesem noch wenig bebauten Felde die aufmerksamste Beachtung.

Schon seit geraumer Zeit ist es aufgefallen, dass in den Zahlenwerthen der Atomgewichte einander verwandter Elemente sich gewisse Regelmässigkeiten zeigen. So haben manche einander ähnliche Elemente nahezu gleiche Atomgewichte; in vielen Gruppen von je drei verwandten Elementen, welche Döbereiner**) als Triaden bezeichnet hat, ist das Atomgewicht des einen Elementes nahezu das arithmetische Mittel aus dem der beiden anderen. Nachdem schon seit 1826 Leopold Gmelin in allen Auflagen seines Handbuches***) auf Regelmässigkeiten dieser Art aufmerksam gemacht hatte, sind dieselben von vielen Chemikern, insbesondere von Max Pettenkofer, J. J. Dumas, P. Kremers, J. H. Gladstone, J. P. Cooke, Low, W. Odling, E. Lenssen, J. Mercer, M. C. Lea, J. A. R. Newlands u. A.†) zusammengestellt und besprochen worden und haben wiederholt die Behandlung der Frage veranlasst, ob nicht unsere Atome selbst wieder Vereinigungen von Atomen höherer Ordnung, also Atomgruppen oder Molekeln seien. In der That hat letztere Ansicht eine ausserordentlich grosse Wahrscheinlichkeit für sich, da die Atomgewichte gewisser Gruppen unter einander nahe verwandter Elemente ganz ähnliche Beziehungen

---

*) Vergl.: Die Atomgewichte der Elemente, aus den Originalzahlen neu berechnet von Lothar Meyer und Karl Seubert, Leipzig, 1883, S. 240 ff.

) Pogg. Ann. 1829, **15, 301.

***) 3te Aufl., 1826, **1**, 35; 4te Aufl., 1842, **1**, 52; 5te Aufl., 1852, **1**, 47.

†) Für die Literatur verweise ich auf die Jahresberichte üb. d. Fortschr. d. Chemie von Liebig u. Kopp, Kopp u. Will, Will, Jahrg. 1851, S. 291, 292; 1852, S. 294; 1853, S. 312; 1854, S. 284, 285; 1857, S. 27, 28, 29, 30, 36; 1858, S. 13, 14; 1859, S. 1, 7; 1860, S. 5; 1862, S. 7; 1863, S. 13; 1864, S. 16; 1865, S. 17.

zu einander darbieten, wie z. B. die Molekulargewichte gewisser Reihen organischer Verbindungen analoger Constitution. So hat man z. B.:

Atome:	Molekeln:	Radicale:
$Li = 7{,}01$	Holzgeist $= C\,H_4O = 31{,}93$	Methyl $= C\,H_3 = 14{,}97$
Diff. . . 15,98	. . . . $C\,H_2 = 13{,}97$	. . . $C\,H_2 = 13{,}97$
$Na = 22{,}99$	Weingeist $= C_2H_6O = 45{,}90$	Aethyl $= C_2H_5 = 28{,}94$
Diff. . . 16,04	. . . . $= C\,H_2 = 13{,}97$	. . . $C\,H_2 = 13{,}97$
$K = 39{,}03$	Propylgeist $= C_3H_8O = 59{,}87$	Propyl $= C_3H_7 = 42{,}91$

Es liegt nahe anzunehmen, die Differenz der Atomgewichte dieser Metalle rühre, wie bei den angeführten und ähnlichen organischen Verbindungen oder Radicalen, ebenfalls von einer Differenz in der Zusammensetzung ihrer s. g. Atome her. Letztere würden demnach nicht untheilbare Grössen, vielmehr wiederum Verbindungen von Atomen höherer Ordnung, also zusammengesetzte Radicale sein. Die Analogie in ihrem Verhalten mit dem der jetzt schon als zusammengesetzt erkannten Radicale würde nach dieser Ansicht eine sehr naturgemässe Erklärung finden.

Den angegebenen ähnliche Zahlenrelationen zwischen den Atomgewichten finden sich vielfach. Die verschiedenen Autoren, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt, haben aber solche in der verschiedensten Weise dargestellt, besonders so lange, als für die Bestimmung der Atomgewichte noch keine einheitliche Regel gewonnen war, und die Atomgewichte noch fort und fort mit den Aequivalentgewichten verwechselt wurden. Vielfach wurden numerische Regelmässigkeiten gesucht, wo sie schwerlich vorhanden sind, und, was das bedenklichste war, die durch den Versuch gefundenen Zahlen häufig willkürlich so abgeändert, dass sie Regelmässigkeiten zeigten, welche aus den unmittelbaren Beobachtungen nicht hervorgingen.

Indem die meisten der genannten Forscher zugleich der Prout'schen Hypothese huldigten und demgemäss die empirisch gefundenen Atomgewichte auf die nächstliegenden ganzen Zahlen abrundeten, erhielten sie natürlich auch für die Differenzen je zweier Atomgewichte ganze Zahlen, die nicht selten Vielfache der Zahl 8 waren oder diesen doch nahe kamen. Die am häufigsten für die Darstellung der Regelmässigkeiten gebrauchte Form war daher der Ausdruck $A = a + n \cdot 8$, wo A das Atomgewicht und a und n ganze, meist nicht sehr grosse Zahlen bedeuten. Es ist

bis jetzt nicht erwiesen, ja sogar mindestens sehr unwahrscheinlich dass sich die richtigen Werthe der Atomgewichte durch Ausdrücke dieser oder ähnlicher Form darstellen lassen.

§ 61.

Erst nachdem Cannizzaro*) den vermeintlichen Widerspruch zwischen den Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit durch den Nachweis, dass erstere zunächst nur das Molekulargewicht, letztere dagegen das Atomgewicht bestimme, gehoben und dadurch beiden Regeln ihre gegenwärtig allgemein anerkannte, im II. und III. Abschnitte besprochene Bedeutung beigelegt hatte, gewannen die Beziehungen zwischen den Zahlenwerthen der Atomgewichte eine viel grössere Gleichförmigkeit, und haben sich seither zu einer einheitlichen systematischen Zusammenstellung**) sämmtlicher Elemente von bekanntem Atomgewichte gestalten lassen.

Die Grundlage dieses Systems bildet die Wahrnehmung, dass Eigenschaften und Verhalten der Elemente durch die Grösse ihrer Atomgewichte bestimmt werden, dass also, um es mathematisch auszudrücken, die Eigenschaften Functionen und zwar periodische Functionen des Atomgewichtes sind. Ordnet man die Elemente lediglich nach der Grösse ihrer Atomgewichte in eine einzige Reihe, so wechseln, wenn man diese vom kleinsten zum grössten durchläuft, die Eigenschaften von Glied zu Glied, kehren aber bei gewissen Differenzen im Werthe der Atomgewichte mehr oder weniger vollständig wieder. Für das erste Glied der Reihe, den Wasserstoff, kennen wir kein Analogon. Dagegen finden sich die wesentlichsten Eigenschaften des zweiten Gliedes, des Lithiums $(Li = 7{,}01)$, nach einem Zuwachse des Atomgewichtes von etwa 16 Einheiten im neunten Gliede, dem Natrium $(Na = 22{,}99)$, und ebenso abermals nach einem gleichen Zuwachse im sechzehnten, dem Kalium $(K = 39{,}03)$, wieder. Von diesem weicht das vierte leichte Alkalimetall, das Rubidium $(Rb = 85{,}2)$, um rund 46 und von diesem das fünfte, das Caesium $(Cs = 132{,}7)$, um 47 Einheiten ab. An jedes dieser Alkalimetalle schliesst sich in der Reihe der Atomgewichte ein Metall einer alkalischen Erde, an das Lithium das Beryllium

*) an dem § 18, S. 43 und § 34, S. 79 a. O.

**) Zur Entstehungsgeschichte dieser systematischen Zusammenstellung s. Ber. d. d. chem. Ges. 1880, S. 259 ff.

(Be = 9,1), an das Natrium das Magnesium *(Mg = 23,94)*, an das Kalium das Calcium *(Ca = 39,9)*, an das Rubidium das Strontium *(Sr = 87,2)*, und endlich an das Caesium das Baryum *(Ba = 136,9)*, deren Atomgewichte nahezu dieselben Differenzen zeigen. Ebenso folgen auf diese Metalle der alkalischen Erden wieder Elemente, die einander ähnlich sind und ähnliche Differenzen der Atomgewichte zeigen. Bricht man nun die Reihe an einander entsprechenden Punkten, d. h. bei Elementen ähnlicher Natur ab, so erhält man eine Anzahl kürzerer einander analog gebildeter Reihen, welche sich zu nachstehendem Netze zusammenstellen lassen, in dessen Horizontalreihen die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte einander folgen, während die Vertikalreihen aus Gliedern natürlicher Familien gebildet sind. Das erste Glied jeder Horizontalen schliesst unmittelbar an das letzte der vorhergehenden an.

Durch die (etwas abwärts geneigten) Horizontalreihen umstehender Tafel folgen sich die Elemente, deren Atomgewichte (ausser dem des Wasserstoffes) bis jetzt mit einiger Sicherheit bestimmt wurden*), nach der Grösse dieser Atomgewichte geordnet, so dass das erste Glied jeder Horizontalen an das letzte der vorhergehenden sich unmittelbar anreiht.

Denkt man sich diese Tafel auf einen senkrecht stehenden Cylinder so aufgerollt, dass ihre rechte Seite die linke unmittelbar berührt, *Ni* also an *Cu*, *Pd* an *Ag*, *Pt* an *Au* sich anschliesst, so erhält man, wie leicht ersichtlich, eine spiralförmig angeordnete**), nach der Grösse der Atomgewichte continuirlich fortlaufende Reihe aller Elemente. Die bei dieser Anordnung

*) Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welchen die Trennung und Reinigung der in neuerer Zeit so zahlreich signalisirten Erdmetalle begegnet, machen es wahrscheinlich, dass manche derselben, gleich dem Philippium, wieder verschwinden werden (s. Roscoe, Chem. Soc. Journ. 1882, 277), und lassen demnach den Versuch, dieselben der Tafel einzureihen, bedenklich erscheinen.

**) Statt dieser einfachen, sich wie von selbst ergebenden spiralförmigen Anordnung der Elemente, die sich, auf einen Cylinder aufgetragen, auch als Unterrichtsmittel empfiehlt, hat H. Baumhauer eine solche auf der Ebene des Papieres disponirte veröffentlicht (Die Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Natur der chemischen Elemente, Braunschweig 1870), die aber zu viel Willkür enthält, als dass sie als unbefangener Ausdruck der Thatsachen gelten könnte. Noch viel künstlicher und schwer verständlich ist eine schon früher von P. Kremers gegebene graphische Darstellung der Atomgewichte der Elemente (Physikalisch-chemische Untersuchungen, Wiesbaden 1869/70).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 7,01	*Be* 9,08	*B* 10,9	*C* 11,97	*N* 14,01	*O* 15,96	*F* 19,06	
15,98	14,86	16,14	16	16,95	16,02	16,31	
Na 22,99	*Mg* 23,94	*Al* 27,04	*Si* 28	*P* 30,96	*S* 31,98	*Cl* 35,37	
16,04	15,97	16,93	20	20,1	20,47	19,4	
K 39,03	*Ca* 39,91	*Sc* 43,97	*Ti* 48	*V* 51,1	*Cr* 52,45	*Mn* 54,8	*Fe* 55,88 *Co* 58,6
24,15	24,97	25,9	24	23,8	26,42	25,0	
Cu 63,18	*Zn* 64,88	*Ga* 69,9	? 72	*As* 74,9	*Se* 78,87	*Br* 79,76	
22,0	22,4	19,7	18	18,8	17,0	19	
Rb 85,2	*Sr* 87,3	? *Y* 89,6	*Zr* 90,4	*Nb* 93,7	*Mo* 95,9	? 99	*Ru* 103,5 *Rh* 104,1
22,5	24,4	23,8	27,4	25,9	30,4	28	
Ag 107,66	*Cd* 111,7	*In* 113,4	*Sn* 117,35	*Sb* 119,6	*Te* 126,3	*J* 126,54	
25,0	25,2	25,1	23,8	25	25	25	
Cs 132,7	*Ba* 136,86	*La* 138,5	*Ce* 141,2	*Di**) 145	? 151	? 152	
32	33	34,1	35	37	33	33	
? 165	? 170	*Yb* 172,6	? 176	*Ta* 182	*W* 183,6	? 185	*Os* 195 ? *Ir* 192,5
31	30	31,1	30	25,5	26	26	
Au 196,2	*Hg* 199,8	*Tl* 203,7	*Pb* 206,39	*Bi* 207,5	? 210	? 211	
26	26	26	25,57	26	30		
? 222	? 226	? 230	? *Th* 231,96	? 234	? *U* 239,8		

über einander stehenden Elemente bilden eine natürliche Fa deren Glieder jedoch in sehr ungleichem Grade einander äh sehen. In den meisten sind von den 8 oder 9 Gliedern 4 o unter sich näher als mit den 3 oder 4 anderen verwandt, die wieder unter sich grosse Aehnlichkeit besitzen. In der ersten *Li* beginnenden Verticalspalte sind die 5 leichten Alkalim *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* einander sehr ähnlich, während die drei Sc metalle *Cu*, *Ag*, *Au* unter sich ebenfalls in manchen Eigensch

*) Ueber das Atomgewicht des Didymes gehen die Angaben ve dener Autoren stark auseinander, und es erscheint zweifelhaft, ob vollk chemisch reines Didym schon dargestellt wurde. Demnach ist auch die Elemente in der Tafel angewiesene Stelle noch als unsicher zu betrachte

übereinstimmen, mit jenen aber nur in einzelnen Punkten, besonders im Isomorphismus mancher Verbindungen und in dem Vermögen, sich mit einem einzigen Atome eines Salzbilders zu vereinen. Ebenso stehen in der zweiten Spalte zwei Gruppen, die der Metalle der alkalischen Erden *Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* und die der Schwermetalle *Zn*, *Cd*, *Hg*, die mit jenen ebenfalls nur einige wenige Beziehungen, besonders durch den Isomorphismus mancher Verbindungen und durch ihre Zweiwerthigkeit haben. In gleicher Weise lässt sich auch jede der folgenden Spalten in zwei bestimmt zu unterscheidende, doch unter einander in gewissen Beziehungen verwandte Gruppen zerlegen.

Um die regelmässige Anordnung obiger Tafel zu erhalten, mussten Lücken gelassen und einige Elemente, deren Atomgewichte nahe gleich gefunden wurden und nicht als sicher bestimmt gelten können, etwas anders gestellt werden, als sie nach der Grösse ihrer gewöhnlich angenommenen Atomgewichte stehen würden, nämlich das Tellur vor das Jod und das Osmium vor Iridium, Platin und Gold, worauf unten in §§ 81, 82 näher eingegangen werden soll.

§ 62.

Durchläuft man die Horizontalreihen der Tafel, so zeigt sich innerhalb jeder derselben bald schroffer, bald allmählicher Wechsel der Eigenschaften. Bei näherer Betrachtung findet man indessen auch hier Regel und Gesetz, die sowohl den Wechsel der chemischen wie der physikalischen Eigenschaften deutlich erkennbar beherrschen. Fast alle Eigenschaften der Elemente stehen in nahem Zusammenhange mit dem Atomgewichte; sie sind Functionen, und zwar periodische Functionen der Grösse des Atomgewichtes.

Eine der wenigen Eigenschaften, welche bisher für die meisten Elemente mit einiger Genauigkeit gemessen wurden, ist die Dichtigkeit derselben im starren Zustande; und diese erweiset sich deutlich als eine periodische Function des Atomgewichtes, indem sie mit steigendem Atomgewichte regelmässig ab- und zunimmt. Ihre Abhängigkeit von demselben lässt sich am übersichtlichsten darstellen, wenn man nicht die Dichte selbst, sondern das Verhältniss des Atomgewichtes zur Dichte betrachtet; wenn man, mit andern Worten, nicht die Masse, welche in der Raumeinheit enthalten ist, sondern den Raum, welchen die Masse des Atomes erfüllt, zur Darstellung bringt.

Diesen Raum, das **Atomvolumen**, können wir bis jetzt nach absolutem Maasse nicht messen, wohl aber nach einer relativen Maasseinheit, indem wir die Räume vergleichen, welche den Atomgewichten proportionale Massen der verschiedenen Elemente einnehmen. Nimmt man, wie gebräuchlich, zur Einheit der Dichtigkeit die des flüssigen Wassers und zur Einheit der Raumerfüllung den Raum, welcher von der Gewichtseinheit des Wassers erfüllt wird, so werden die Zahlenwerthe der Atomvolumina dargestellt durch den Quotienten des Atomgewichtes durch die Dichtigkeit des betreffenden Elementes. Das Atomgewicht des Lithiums z. B. ist $Li = 7{,}01$, die Dichte dieses Metalles gegen Wasser ist 0,59, das Atomvolumen also $V = \frac{7{,}01}{0{,}59} = 11{,}9$. Nach metrischem Maass und Gewicht ausgedrückt, sagt diese Zahl, dass 7,01 Gramm Lithium einen Raum von 11,9 Cubikcentimetern erfüllen.

Berechnet man in gleicher Weise die Atomvolumina für alle Elemente, deren Atomgewichte so wie ihre Dichtigkeiten im starren Zustande bekannt sind, so findet man bei der Vergleichung dieser Volumina mancherlei Regelmässigkeiten. Aehnliche Elemente haben oft gleiche oder nahezu gleiche Atomvolumina. So ist z. B. für *Cl*, *Br*, *J* das Volumen nahezu gleich, nämlich ungefähr $V = 26$; für *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* ist ebenso V etwa $= 7$, für *Ru*, *Rh*, *Pd*, *Os*, *Ir*, *Pt* ungefähr $V = 9$, für *Ag* und *Au* $V = 10$. In anderen Gruppen wächst V mit wachsendem Atomgewichte. So haben wir z. B. für die Atomvolumina der Familien des Phosphors und des Schwefels:

$$V(P) = 13{,}5;\ V(As) = 13{,}2;\ V(Sb) = 17{,}9;\ V(Bi) = 21{,}1;$$
$$V(S) = 15{,}7;\ V(Se) = 17{,}1;\ V(Te) = 20{,}2.$$

Diese Zunahme mit wachsendem Atomgewichte ist in der Gruppe der Alkalimetalle sehr stark; man hat

$$V(Li) = 11{,}9;\ V(Na) = 23{,}7;\ V(K) = 45{,}4;\ V(Rb) = 56{,}1;$$
$$V(Cs) = 70{,}6\ ,$$

welche Zahlenwerthe unter sich in dem einfachen Verhältnisse von

$$1 : 2 : 4 : 5 : 6$$

stehen.

Diese ganz verschiedenartigen Beziehungen erschienen ohne inneren Zusammenhang, bis das Verhältniss zwischen Atomvolumen und Atomgewicht unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht, das Atomvolumen als Function des Atomgewichtes allgemein dar

gestellt wurde*). Untersucht man die Veränderungen, welche das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewichte erfährt, so zeigt sich eine ganz auffällige Periodicität. In der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Reihe der Elemente nimmt das Atomvolumen periodisch und allmählich ab und zu. Seine Maxima gehören den Alkalimetallen, *Li*, *Na*, *K*, *Rb* und *Cs*, an, die Minima dagegen solchen Elementen, deren Atomgewichte ungefähr in der Mitte zwischen denen von je zwei Alkalimetallen liegen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	Li	*Be*	*B*[1])	*C*[2])	*N*	*O*	*F*			
D	0,59	1,64	2,68	3,3	?	?	?			
V	*11,9*	*5,6*	*4,0*	*3,6*	?	?	?			
	Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*[3])	*S*[4])	*Cl*[5])			
D	0,97	1,74	2,56	2,49	2,3	2,04	1,38			
V	*23,7*	*13,8*	*10,6*	*11,2*	*13,5*	*15,7*	*25,6*			
	K	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*
D	0,86	1,57	?	?	5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,8
V	*45,4*	*25,4*	?	?	*9,3*	*7,7*	*6,9*	*7,2*	*6,9*	*6,7*
	Cu	*Zn*	*Ga*	—	*As*	*Se*	*Br*[6])			
D	8,8	7,15	5,96		5,67	4,6	2,97			
V	*7,2*	*9,1*	*11,7*		*13,2*	*17,1*	*26,9*			
	Rb	*Sr*	?*Y*	*Zr*	*Nb*[8])	*Mo*	—	*Ru*	*Rh*	*Pd*
D	1,52	2,50	?	4,15	6,27	8,6		12,26	12,1	11,5
V	*56,1*	*34,9*	?	*21,7*	*15,0*	*11,1*		*8,4*	*8,6*	*9,2*
	Ag	*Cd*	*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*J*			
D	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,25	4,94			
V	*10,2*	*12,9*	*15,3*	*16,1*	*17,9*	*20,2*	*25,6*			
	Cs	*Ba*	*La*	*Ce*	*Di*[7])					
D	1,88	3,75	6,2	6,7	6,5					
V	*70,6*	*36,5*	*22,3*	*21,0*	*22,3*					
			?*Yb*	—	*Ta*[8])	*W*	—	*Os*	*Ir*	*Pt*
D			?		10,8	19,13		22,48	22,42	21,50
V			?		*16,9*	*9,6*		*8,7*[9])	*8,6*	*9,1*
	Au	*Hg*	*Tl*	*Pb*	*Bi*					
D	19,3	13,59	11,86	11,38	9,82					
V	*10,2*	*14,7*	*17,2*	*18,1*	*21,1*					
				Th		*U*				
D				11,1		18,69				
V				*20,9*		*12,8*				

*) Lothar Meyer, die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte; Lieb. Ann. 1870, **7**. Suppl.-Bd. 354 ff.

[1]) Nicht rein (s. Hampe, Lieb. Ann. 1876, **183**, 75). [2]) Diamant; für Graphit ist $D = 2{,}15$, $V = 5{,}58$. [3]) schwarz, krystallisirt. [4]) 2gliedrig, krystallisirt. [5]) Dichte des tropfbaren Chlores. [6]) Dichte des tropfbaren Bromes

Vorstehende Tafel enthält die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte geordnet in derselben Reihenfolge wie die Tafel in § 61; die Horizontalreihen sind so abgebrochen, dass die Elemente, deren Atomvolumen ein Maximum ist, in die erste Verticalreihe kommen. Die wenig bekannten Erdmetalle sind weggelassen.

Unter dem Atomzeichen jedes Elementes ist seine Dichtigkeit im starren Zustande, *D*, bezogen auf die des flüssigen Wassers als Einheit, und unter dieser der Quotient aus Atomgewicht und Dichtigkeit, das Atomvolumen, *V*, angegeben. Wie man leicht sieht, nehmen beide periodisch ab und zu; und zwar umfassen die beiden ersten Horizontalreihen je eine ganze Periode, in welcher die Dichte durch ein Maximum von einem Minimum zum andern geht, das Atomvolumen, dem entsprechend, von Maximum zu Maximum sich ändert; von der dritten Horizontalreihe ab umfasst aber eine solche Periode je zwei Reihen, in deren erster die Dichte wächst, das Atomvolumen abnimmt, während in der folgenden das umgekehrte stattfindet. Gilt die Regelmässigkeit allgemein, so ist zwischen die mit *Cs* beginnende und die folgende noch eine Reihe einzuschieben, in welcher das Erbium, wenn sein Atomgewicht richtig bestimmt ist, und vielleicht noch einige Erdmetalle Platz finden würden.

§ 63.

Noch ersichtlicher wird die Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewichte durch eine graphische, meiner oben angeführten Abhandlung entnommene Darstellung. In die Fig. 1 der beigehefteten Tafel sind den Atomgewichten der Elemente proportionale Längen auf die horizontale Axe der Abscissen vom Nullpunkte aus eingetragen und die Endpunkte dieser Längen durch die entsprechenden Atomzeichen markirt worden. In jedem dieser Punkte ist eine dem Atomvolumen des betreffenden Elementes proportionale Länge als verticale Ordinate errichtet und mit demselben Atomzeichen versehen worden. Eine die oberen Endpunkte dieser Ordinaten verbindende Curve giebt ein Bild von den Aenderungen, welche das Atomvolumen mit wachsendem Atomgewichte erfährt.

---

bei 4° C. [7]) Nach neueren Arbeiten zu schliessen, kann das Didym kaum völlig rein gewesen sein. [8]) die Dichte von Niob und Tantal wurde von H. Rose an unreinem Materiale bestimmt; daher *D* wahrscheinlich zu klein und *V* zu gross. [9]) wahrscheinlich nur *8,5*, falls $Os = 192$.

Da für eine Anzahl von Elementen die Dichte und somit auch das Atomvolumen unbekannt ist, so lässt sich diese Curve nicht vollständig ziehen. Es sind aber in der Tafel die Lücken z. Th. durch punktirte Linien ausgefüllt worden unter der nach dem ganzen Verlaufe der Curve gerechtfertigt erscheinenden Voraussetzung, dass dieselbe bei analogen Elementen auch analog verlaufe, also z. B. vom *C* über *N*, *O*, *F* zum *Na* ähnlich wie vom *Si* über *P*, *S*, *Cl* zum *K*, ferner vom *Ca* zum *V* ähnlich wie vom *Sr* zum *Nb* u. s. w. An diese vermuthungsweise ergänzten Curvenstücke sind die Zeichen der Elemente in Currentschrift (𝔎, 𝔑, 𝔒, 𝔉 u. s. w.), sonst in fetter Cursivschrift (***B***, ***P***, ***S***, ***Cl*** u. s. w.) gesetzt. Nur die grossen Lücken zwischen dem Didym und Tantal, Wismuth und Uran sind nicht ausgefüllt worden aus Mangel an genügenden Anhaltspunkten. Die für die übrigen Abschnitte gemachten zunächst hypothetischen Annahmen gewinnen durch anderweite Betrachtungen eine Bestätigung. Aus dem durch die Transpiration bestimmten Molekularvolumen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im gasförmigen Zustande*), so wie aus der Vergleichung der Raumerfüllung der Fluor- und Titanverbindungen im starren Zustande mit der verwandter Verbindungen lässt sich mit einiger Sicherheit folgern, dass den Elementen *H*, *N*, *O*, *F* und *Ti* wenigstens ungefähr die Atomvolumina im starren Zustande zukommen werden, welche ihnen in der Tafel beigelegt sind. Für den flüssigen Sauerstoff hat zudem R. Pictet**) gezeigt, dass seine Dichte von der des Wassers nicht sehr abweicht. In der Zeichnung ist sie für den starren etwas grösser als diese angenommen worden. Cailletet und Hautefeuille***) haben schätzungsweise aus der Dichte von Lösungen von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in flüssiger Kohlensäure die Dichte dieser drei Stoffe kleiner, die Atomvolumina daher grösser berechnet. Ihre Versuche zeigen aber, dass diese mit der Temperatur ausserordentlich stark veränderlich sind.

Man sieht aus dem Verlaufe der Curve sofort, dass die Raumerfüllung der isolirten Elemente im starren Zustande eine periodische Function der Grösse ihres Atomgewichtes

---

*) Lieb. Ann. 1867, **5**. Suppl.-Bd. 129 ff.

) Liquéfaction de l'oxigène, Genève 1878, p. 67; s. dazu auch: J. Offret, Ann. chim. phys. [5], 1880, **19, 271 und Wied. Beibl. 1880, **4**, 417.

***) Compt. rend. 1881, **92**, 1086.

ist*). Wie das Atomgewicht wächst, nimmt das Atom volumen regelmässig ab und zu. Die Curve, welche sein Aenderungen darstellt, wird durch fünf Maxima in sechs Abschnitt zerlegt, welche etwa die Form an einander gereihter Kettenlinie zeigen, unter denen die zweite und dritte und ebenso die viert und fünfte einander sehr ähnlich sind und nahezu gleichen Stücke der Abscissenaxe entsprechen. Denkt man sich die zwischen Didym und Tantal und zwischen Wismuth und Thorium fehlenden Curven stücke analog dem zwischen Vanadin und Niob und dem zwischen Arsen und Zirconium ergänzt, so erhält man im Ganzen acht Ab schnitte, deren erster und letzter aber nur die Hälfte einer Ketten linie bilden.

Die Stellung der Elemente auf der Curve hängt sehr nah mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammen so dass an entsprechenden Stellen der einander ähnlichen Curven stücke ähnliche Elemente stehen. Dass die Maxima der Curv durch leichte, die letzten Minima durch schwere Metall gebildet werden, ist nicht gerade auffallend, da, wie längst bekannt jene sehr grosse, diese sehr kleine Atomvolumina besitzen. Dagegen ist es sehr bemerkenswerth, dass auch bei gleichem oder nahezu gleichem Atomvolumen die Eigenschaften sehr verschieden sind, je nachdem das Element auf steigendem oder fallen dem Curvenaste liegt, je nachdem also ihm ein kleinere oder ein grösseres Atomvolumen zukommt, als dem Ele mente mit nächst grösserem Atomgewichte. Beispiele fü diesen Satz liefern *P* und *Mg*, *Cl* und *Ca*, *Nb* und *In*, *Mo* un *Cd* u. a. m. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften und de

---

*) Die Raumerfüllung der Elemente in Verbindungen ist ebenfalls u zweifelhaft eine periodische Function des Atomgewichtes, doch lässt sich Form dieser Function zur Zeit noch nicht allgemein angeben. So unsicher a auch unsere Kenntniss der den verschiedenen Atomen in einer Verbindung kommenden Raumerfüllung noch sein mag, so können wir doch mit ziemlic Sicherheit annehmen, dass die Unterschiede zwischen den Rau erfüllungen verschiedener Elemente in der Regel in Verbindung kleiner sind als im isolirten Zustande. Um nur ein Beispiel anzuführ so nehmen die Oxyde der leichten Metalle einen kleineren, die der schwe einen grösseren Raum ein, als die in ihnen enthaltene Quantität Met Die Volumina der Oxyde der leichten Metalle weichen von einander viel wenig ab, als die Volumina der isolirten Metalle unter sich. Bei den schweren Metalle ist oft der Unterschied im Volumen der einander entsprechenden Oxyde gleic dem im Volumen der Metalle.

Verhalten der Elemente sind in der Tafel zum Theile durch beigeschriebene Worte angedeutet.

§ 64.

Die Eigenschaft der metallischen Dehnbarkeit zeigen nur solche Elemente, welche in einem Maximum oder Minimum der Curve liegen oder unmittelbar auf ein solches folgen; und zwar liegen die leichten dehnbaren Metalle in den Maximalpunkten und den an diese unmittelbar sich anschliessenden absteigenden Curvenstücken *(Li, Be; Na, Mg, Al; K, Ca; Rb, Sr; Cs, Ba)*; die schweren dehnbaren Metalle dagegen in den Minimalstellen des IV., V., VI. und VII. Abschnittes und in den aus diesen unmittelbar emporsteigenden Stücken der Curve *(Fe, Co, Ni, Cu, Zn; Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn; Pt*), Au, Hg, Tl, Pb)*. Die Abschnitte I, II, III enthalten keine Schwermetalle.

Die spröden Schwermetalle und Halbmetalle stehen in IV, V und wohl auch in VII (falls nämlich *Os* wirklich kleiner ist als *Au*) kurz vor dem Minimum auf absteigender Curve *(Ti, V, Cr, Mn; Zr, Nb, Mo, Ru; Ta, W, Os, Ir)*. Halbmetallisch (d. i. spröde und metallglänzend) oder nicht metallisch sind in allen Abschnitten die Elemente auf den dem Maximum vorhergehenden aufsteigenden Zweigen der Curve; und zwar in II und III auf dessen ganzer Erstreckung vom Minimum bis zum Maximum *(B, C, N, O, F; Si, P, S, Cl)*, in IV, V und VII nur auf dem letzten, dem Maximum zugewandten Theile des aufsteigenden Astes *(As, Se, Br; Sb, Te, J; Bi)*.

§ 65.

Nach Bottone**) soll die Härte der Elemente dem Atomvolumen umgekehrt proportional sein. Seine Angaben sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen, da seine Regel auch für das Indium zutrifft, obschon er für dasselbe das unrichtige Atomgewicht *In = 74* in Rechnung stellt, und da er von der ganz unrichtigen Behauptung ausgeht, Calcium sei weicher als Natrium u. dgl. m.

*) Vorausgesetzt, wie oben § 61, S. 141 geschehen, dass das Atomgewicht des Osmiums kleiner als das des Iridiums sei, wie das des Rutheniums kleiner ist, als das des Rhodiums.

) Mondes **31, 720; Sill. Journ. Dec. 1873, 457.

§ 66.

Die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Element ebenfalls in nahem Zusammenhange mit ihrem Atomgewich Atomvolumen. Obschon die Schmelzpunkte mancher, bes der leicht flüchtigen und der sehr strengflüssigen, wege Schwierigkeit ihrer Bestimmung, z. Th. gar nicht, z. Th. genau bekannt sind, von verschiedenen Forschern auch nic erheblich verschieden bestimmt wurden, so genügt doch sch ungefähre Kenntniss zum Nachweise ihrer Abhängigkeit vc Grösse des Atomgewichtes.

Schmelzpunkte in absoluter Temperatur.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
H 70?								
Li 453	*Be* u. 1230	*B* s. h.	*C* n. g.	*N* s. n.	*O* s. n.	*F* s. n. ?		
Na 369	*Mg* 1023	*Al* 1123	*Si* s. h.	*P* r. 528 f. 317	*S* 388	*Cl* 198		
K 335	*Ca* h. a. Sr	*Sc* ?	*Ti* n. g.	*V* n. g.	*Cr* ü. 2270	*Mn* 2170	*Fe* 2080	*Co* 2070
Cu 1330	*Zn* 690	*Ga* 303	—	*As* üb. 773	*Se* 490	*Br* 266		
Rb 311	*Sr* h. a. Ba	*Y* ?	*Zr* h. a. Si	*Nb* n. g.	*Mo* s. h.	—	*Ru* 2070	*Rh* 2270
Ag 1230	*Cd* 590	*In* 449	*Sn* 503	*Sb* 710	*Te* 728	*I* 387		
Cs 300	*Ba* 748	*La*	*Ce* üb. 710 u. 1273	*Di*	—	—	—	—
—	—	*Yb* ?	—	*Ta* n. g.	*W* s. h.	—	*Os* 2770	*Ir* 2220
Au 1310	*Hg* 234	*Tl* 563	*Pb* 599	*Bi* 540				
—	—	—	*Th* ?	—	*U* n. a. Fe	—	—	—

Vorstehende einer Abhandlung von Th. Carnelley* nommene Tafel giebt die Schmelzpunkte der Elemente, s möglich, in absoluter, von — 273° C. an gezählter Temperat

*) Phil. Mag. [5], 8, 315, Oct. 1879.

Für *Cu*, *Ag*, *Pd*, *Ir*, *Pt* und *Au* habe ich die von Violle*) bestimmten Schmelzpunkte eingesetzt, denen auch Carnelley**) vor den früheren Zahlen den Vorzug giebt. Den Schmelzpunkt des Bromes habe ich nach der Angabe von Jul. Philipp***) berichtigt, den des Caesiums nach Setterberg's†) Bestimmung und für den Wasserstoff nach Pictet's Versuchen††) den Schmelzpunkt zu etwa — 200° C. oder absolut zu 70° angesetzt. In der Tafel bedeutet:

n. g.: nicht geschmolzen; *s. h.*: sehr hoch;
s. n.: sehr niedrig; *üb.*: über; *u.*: unter;
h. a.: höher als; *n. a.*: niedriger als; ferner
beim Phosphor *r.*: roth, *f.*: farblos.

Der Inhalt dieser Tabelle ist graphisch in Figur 2 der beigehefteten Tafel dargestellt, die Atomgewichte wieder als Abscissen, die Schmelzpunkte als Ordinaten, letztere punktirt, wo sie nicht oder nicht genau genug bestimmt sind, und für die sehr strengflüssigen Elemente bis an das obere Ende der Tafel verlängert.

Vergleicht man diese Curve mit der der Atomvolumina, so erkennt man sofort eine grosse Aehnlichkeit. Beide werden durch Maxima in Abschnitte zerlegt, deren jeder einem gleichgrossen der anderen Curve entspricht; doch decken sich dieselben nicht, sondern die Schmelzpunktscurve erscheint soweit nach rechts verschoben, dass ihre Maxima je auf das dritte (oder vielleicht auch vierte) Element nach dem Maximum des Atomvolumens fallen, auf *C*, *Si*, *Ti* oder *V*, *Zr* oder *Nb* und *Ta*, die Minima dagegen dicht vor die Maxima des Volumens, auf den Wasserstoff und die Elemente der Chlorgruppe (oder in der II. Periode vielleicht deren Nachbaren, *N* oder *O*) und in V auf das *Cs*, also das Maximum des Volumens selbst. In den grösseren Curvenabschnitten zeigt sich ein zweites Minimum bei den Metallen *Ga*, *In*, *Hg*.

Alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rothgluth flüssigen Elemente finden sich auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumcurve; alle strengflüssigen und für unsere Mittel unschmelz-

*) Compt. rend. 1879, **89**, 703.
**) Chem. Soc. Journ. March 1880.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 1424.
†) Lieb. Ann. 1882, **211**, 115.
††) Liquéfaction de l'oxygène etc., Genève 1878, p. 98.

baren auf den absteigenden Aesten und in den Minima punkten derselben.

Die Schmelzbarkeit der Elemente zeigt also, al Function des Atomgewichtes betrachtet, eine Periodicitä welche der des Atomvolumens und der Dehnbarkeit vol ständig entspricht. Leicht schmelzbar sind nur solch Elemente, deren Atomvolumen grösser ist als das de Elementes mit nächst kleinerem Atomgewichte; streng flüssig sind die Elemente, für welche das Umgekehrt der Fall ist. Zwischen je zwei Gruppen leicht- un strengflüssiger Elemente bildet je ein weder sehr leich noch sehr schwer schmelzbares Element den Uebergan Nur zwischen *C* und *N* und zwischen *Si* und *P* fehlen diese ve mittelnden Glieder.

Andere Regelmässigkeiten ergeben sich, wenn man die au entsprechenden Punkten der Volumcurve und in der Tabelle S. 14 senkrecht unter einander stehenden eine natürliche Familie bildende Elemente mit einander vergleicht. In den meisten diese Gruppen nimmt mit wachsendem Atomgewichte di Schmelzbarkeit ab, der Schmelzpunkt steigt; nur in de Gruppe der leichten Alkalimetalle *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *C* anscheinend auch in der der alkalischen Erdmetalle, *B* *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* und sicher in der der Schwermetalle *Zn* *Cd*, *Hg* nimmt die Schmelzbarkeit mit wachsendem Atom gewichte zu. Die höheren Glieder sind hier leichte schmelzbar als die niederen. In der Stickstoff-Wismuth Gruppe nimmt die Schmelzbarkeit vom Stickstoff zu Arsen ab und von diesem zum Wismuth wieder zu. B den Edelmetallen wächst sie vom Kupfer zum Silber, u von diesem zum Golde wieder abzunehmen. Diese Unte schiede bewirken einige Verschiedenheiten der einzelnen Abschnit der Schmelzpunktcurve. So wird z. B. der Unterschied zwische dem Schmelzpunkte der sogenannten Halogene *F*, *Cl*, *Br*, und d ihnen folgenden Alkalimetalle *Li*, *Na*, *K*, *Rb* mit steigende Atomgewichte immer kleiner, bis er bei *J* und *Cs* sich umkeh so dass *Cs* leichter schmilzt als *J*. Das *Zn* schmilzt 387° höh als das *Ga*, das *Cd* nur 141° höher als *In*, das *Hg* aber um 33 niedriger als das *Tl*. Aehnlich variiren die Beziehungen zwisch den benachbarten Elementen *P*, *S*, *Cl*; *As*, *Se*, *Br*; *Sb*, *Te*, Die Schmelzpunkte der Schwefelgruppe wachsen mit dem Ato

gewichte stärker als die der Chlorgruppe; sie sind stets etwa doppelt so hoch als diese*):

Cl : 198° ; *Br* : 266° ; *J* : 387°
S : 388 = 2 × 194°; *Se* : 490 = 2 × 245°; *Te* : 725 = 2 × 336°.

§ 67.

Auch die Verbindungen der Elemente zeigen Regelmässigkeiten in ihren Schmelzpunkten, welche in letzter Zeit besonders von Carnelley**) untersucht worden sind. So haben z. B. die Verbindungen der Alkali- und der Alkalierdmetalle (Spalte I und II der Tafel in § 62) mit den Elementen der Chlorgruppe (Spalte VII), in gewöhnlichen (das ist von 0° gezählten) Centesimalgraden ausgedrückt, nachstehende Schmelzpunkte:

RX	$R = Li$	Na	K	Rb	Cs
$X = F$	801	902	789	753	?
Cl	598	772	734	710	630
Br	547	708	699	683	?
J	446	628	634	642	?

RX_2	$R = Be$	Mg	Ca	Sr	Ba
$X_2 = F_2$	?	908	902	902	908
Cl_2	cca 600	708	719	825	
Br_2	cca 600	695	676	630	812
J_2	?	?	631	507	

*) Williams und Carnelley, Chem. Soc. Journ. 1879, p. 563; Phil. Mag. [5] 8, 320, Oct. 1879. Damals *Te* : 773° gesetzt.

**) Seit 1876 in verschiedenen, im Journ. Chem. Soc., den Roy. Soc. Proc. und dem Phil. Mag. veröffentlichten Abhandlungen.

Diese sind sowohl in den Horizontalen wie in den Verticale[n] ziemlich regelmässig veränderlich. In den meisten sinkt de[r] Schmelzpunkt mit steigendem Atomgewichte sowohl de[s] positiven wie des negativen Elementes, nur vom ersten zum zweiten Metalle steigt er. Ausserdem zeigen in der zweiten Tafel Strontium und Baryum ein etwas abweichendes Verhalten.

Die Chloride, Bromide, Jodide des Bor's, des Aluminiums und der übrigen in Spalte III (§ 62) aufgeführten Metalle sind viel leichter schmelzbar und ebenso, soweit sie beständig sind, leichter sublimirbar als die so eben besprochenen. Die betreffenden Verbindungen des Bor's $B\,Cl_3$, $B\,Br_3$, sind bei Mitteltemperatur flüssig, die des Aluminiums schmelzen:

$Al_2\,Cl_6$	$Al_2\,Br_6$	$Al_2\,J_6$
sehr niedrig,	bei 90° C,	bei 185°.

Carnelley*) folgert aus diesem Verhalten, dass das Chlorberyllium, das bei etwa 600° schmilzt, nicht in diese Gruppe von Verbindungen gehören, also nicht nach der Formel $BeCl_3$ oder Be_2Cl_6 zusammengesetzt, das Atomgewicht des Berylliums also nicht etwa anderthalbmal so gross sein kann, als es oben (§ 61) angenommen wurde. Dieser Schluss ist um so mehr gerechtfertigt, als Carnelley**) mit Hülfe der Regeln, nach welchen die Schmelzpunkte der Verbindungen mit dem Atomgewichte veränderlich sind, die Schmelzpunkte des Chlor- und Bromberylliums sehr nahe richtig berechnen konnte, bevor sie experimentell bestimmt waren. Er fand den Schmelzpunkt für

	berechnet	beobachtet
$Be\,Cl_2$	zwischen 547 und 597°,	zwischen 585 und 617° C.
$Be\,Br_2$	„ 529 „ 547 ,	„ 585 „ 617 „

Analog konnte ich in der Tafel der vorigen Auflage den Schmelzpunkt des Caesiums vermuthungsweise richtig so angeben, wie er später von Setterberg gefunden wurde.

§ 68.

In nahem Zusammenhange mit der Schmelzbarkeit steht die Flüchtigkeit. Nur die auf den aufsteigenden Aesten der Volumcurve stehenden leicht schmelzbaren Elemente sind flüchtig; jedoch in sehr ungleichem Grade. Während die in I

*) Phil. Mag., Nov. 1879, p. 371.

**) Proc. Roy. Soc. 1879, No. 197; Chem. Soc. Journ. March 1880.

und IV auf steigendem Curvenaste stehenden Elemente entweder gasförmig, oder wenigstens leicht flüchtig sind, bedürfen manche der in V und VII ebenso gestellten einer hohen Rothgluth oder gar Weissgluth zur Verflüchtigung.

Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht der bis jetzt bestimmten Siedepunkte dieser Elemente beim Drucke einer Atmosphäre in absoluter Temperatur, geordnet nach den Curvenabschnitten und in der Reihenfolge, in der sie sich auf diesen finden.

I.	*H* u. 70?						*Li*
II.				*N* u. 70?	*O* u. 70?	*F* u. 100?	*Na* 1130—1230
III.				*P* 563	*S* 720	*Cl* 240	*K* 990—1000
IV.	*Zn* 1200	*Ga* ?		*As* 700?	*Se* 938	*Br* 331	*Rb* ?
V.	*Cd* 1045	*In* ?	*Sn* 1870—2070	*Sb* 1360—1870	*Te* u. 1600	*J* 487	*Cs* ?
VI.	*Hg* 630	*Tl* ?	*Pb* 1870—2070	*Bi* 1360—1870			

Aus diesen unvollständigen Zahlen lässt sich wenigstens so viel schliessen, dass die Siedpunkte den Schmelzpunkten ähnlich variiren. In den meisten Familien scheinen sie wie diese mit dem Atomgewichte zu steigen; nur die beiden am Anfange und Ende der steigenden Curvenäste stehenden Familien, die der Alkalimetalle und die Zinkgruppe zeigen das umgekehrte Verhalten.

Wie die leicht schmelzbaren auf steigender Curve stehenden Elemente z. Th. sehr leicht, z. Th. weniger leicht, alle jedoch innerhalb der künstlich zu erzeugenden Temperaturen flüchtig sind, lassen sich alle strengflüssigen auf fallender Curve und im Minimum stehenden Elemente auch bei den stärksten Hitzegraden, welche wir hervorbringen können, nicht merklich verdampfen. Von einem der Metalle, welche den Uebergang von den strengflüssigen zu den leichtflüssigen und flüchtigen Elementen bilden, von dem Silber, das am Anfange der steigenden Curve steht, ist es bekannt, dass es sich in Weissgluth destilliren lässt*). Es ist möglich, dass auch die anderen oben genannten zwischen den schwer und leicht schmelzbaren die Mitte haltenden Metalle nicht allzu schwer

*) Ueber die Destillation des Silbers s. Stas, Nouvelles Recherches, p. 36 ff.

flüchtig sind; es fehlt aber noch an geeigneten Beobachtungen zu Entscheidung dieser Frage.

Die in Vorstehendem geschilderten Beziehungen zwischen Atomgewicht, Atomvolumen, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit lassen sich zusammenfassen zu dem Satze:

Jedes Element, das ein grösseres Atomvolumen besitzt, als das ihm unmittelbar mit nächst kleinerem Atomgewichte vorhergehende, ist leichtflüssig und flüchtig, seine Molekeln lassen sich leicht von einander trennen. Umgekehrt ist strengflüssig und schwer flüchtig jedes Element, dessen Atomvolumen kleiner, oder doch nicht grösser ist als das des vorhergehenden Elementes mit nächst kleinerem Atomgewichte. Leicht zu schmelzen und zu verdampfen sind also alle die Elemente, welche ihr Atomvolumen verkleinern würden, wenn es möglich wäre, sie durch Verkleinerung ihrer Atomgewichte jedes in das Element mit nächst kleinerem Atomgewichte zu verwandeln. Schwer zu schmelzen und zu verflüchtigen sind dagegen alle die Elemente, welche ihr Atomvolumen vergrössern würden, wenn sie durch Verkleinerung ihrer Atomgewichte jedes in das nächst vorhergehende übergehen könnten.

Offenbar liegt dieser einfachen Beziehung eine bestimmte wahrscheinlich ebenfalls einfache Ursache zu Grunde, die aber bis jetzt nicht näher anzugeben ist. Ebenso wird das oben angegebene Verhältniss nicht zufällig sein, dass dehnbar nur solche Elemente sind, deren Atomvolumen ein Maximum oder Minimum ist, und solche, welche sich an diese mit nächst grösseren Atomgewichten unmittelbar anschliessen. Aber auch für diese Beziehung bleibt uns die Ursache vor der Hand unbekannt.

§ 69.

Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Elemente stehen in einem nahen, jedoch erst theilweise erforschten Zusammenhange mit dem inneren Gefüge ihrer Masse, insbesondere mit der Krystallform und der Ausdehnung durch die Wärme. Es sind daher auch diese periodische Functionen des Atomgewichtes. Soweit das noch sehr lückenhafte Beobachtungsmaterial reicht, krystallisiren die im und nahe am Maximum oder im und am Minimum der Volumcurve stehenden dehnbaren Metalle durchweg regulär. Mit mehr oder weniger Sicherheit ist dieses nach-

gewiesen für *Na, Mg, Al; K, Fe, Co, Ni, Cu; Pd* (? dimorph), *Ag; Pt, Ir, Au, Hg, Pb.* Regulär krystallisiren ausserdem die im Minimum des II. und III. Curvenabschnittes stehenden nicht metallischen Elemente *C* (als Diamant, dimorph), *Si* und *P* (farblos, dimorph) *Th.* Die auf steigender Curve stehenden, flüchtigen, mehr oder weniger spröden Elemente krystallisiren dagegen nicht regulär, sondern in verschiedenen andern Systemen. Nachgewiesen ist dieses für *P* (roth), *S; Zn**), *As, Se; Cd, In, Sn, Sb, Te, J.* Die Krystallform der auf fallender Curve stehenden spröden Elemente ist noch so gut wie ganz unbekannt; sie scheinen aber, wenigstens zum Theile, wie z. B. *Zr*, nicht regulär zu krystallisiren.

§ 70.

Nach den Untersuchungen von Fizeau besitzen die auf steigender Curve stehenden flüchtigen Elemente fast ausnahmslos zwischen 0 und 100° einen grösseren Coëfficienten der Ausdehnung durch Wärme als die am Minimum stehenden strengflüssigen. Diese schon in den früheren Auflagen dieses Buches erwähnte Thatsache ist neuerdings wiederholt theoretisch wie experimentell näher untersucht worden.

Th. Carnelley**) sprach die Vermuthung aus, dass der Ausdehnungscoëfficient eines Elementes um so grösser, je niedriger sein Schmelzpunkt sei.

H. F. Wiebe***) stellte eine theoretische Betrachtung an, deren Ergebniss darauf hinauskommt, dass der cubische Ausdehnungscoëfficient α der Wärmemenge, welche zur Erwärmung des Atomgewichtes A vom Schmelzpunkte σ bis zum Siedepunkte s erforderlich ist, also, wenn c die spec. Wärme, dem Produkte

$$A\,c\,(s-\sigma)$$

umgekehrt proportional, mithin

$$A\,c\,(s-\sigma)\,\alpha = \text{const.} = C$$

sei. Die Vergleichung mit den Beobachtungen ergab nach Wiebe's Berechnung:

---

*) Nach Fizeau's Untersuchungen, Compt. rend. 1869, **68**, 1125; Pogg. Ann. **138**, 26; Strecker, Jahr.-Ber. f. 1869, S. 84, krystallisirt das Zink nicht regulär, wie früher angenommen wurde; denn es zeigt eine nach verschiedenen Richtungen verschiedene Ausdehnung durch die Wärme.

) Aus der Sitzung der Lond. Chem. Soc. vom 21. Nov. 1878 mitgetheilt; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, **11, 2289.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, **12**, 788.

A	c	s	σ	α	$\frac{1}{C}$
S = 31,98	0,1710	447	113,6	0,0002670	2,05
Se = 78,0	0,0801	700	217	0,0001696	2,02
P = 30,96	0,1900	278	44,5	0,0003556	2,04
Hg = 199,8	0,0333	356	—40	0,0001882	2,02

Der Autor macht darauf aufmerksam, dass nach obiger Formel oder einer ihr entsprechenden, welche den linearen Ausdehnungscoëfficienten enthält, unbekannte Siedpunkte sich berechnen lassen, und findet so z. B. für

	Schmelzpunkt	Siedpunkt
Ag	*916°*	*1870°*
Au	*1037*	*2240°.*

Indessen hat Carnelley*) die Siedpunkte von Zinn, Blei, Antimon und Wismuth erheblich anders gefunden, als sie sich nach Wiebe's Formel berechnen, so dass es vor der Hand zweifelhaft bleibt, wie weit dieselbe Gültigkeit hat.

Wiebe**) hat später eine andere Regel aufgestellt, nach welcher die dem Atomgewichte zu seiner Erwärmung vom absoluten Nullpunkte bis an den Schmelzpunkt des Elementes zuzuführende Wärme, also der gesammte Wärmeinhalt des Atomes vor dem Schmelzen, dem cubischen Ausdehnungscoëfficienten nahezu umgekehrt proportional, das Produkt beider Grössen also für verschiedene Elemente angenähert gleich sei.

Ist A das Atomgewicht, c die specifische Wärme, T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes und β der cubische Ausdehnungscoëfficient, so soll nach dieser Regel

$$A \,.\, c \,.\, T \,.\, \beta = \text{const.}$$

sein, was für eine Reihe von Elementen, besonders für regulär krystallisirende ungefähr zutrifft; doch sind die Abweichungen von der Regel zum Theil recht gross.

*) Chem. Soc. Journ. 1879 (Trans.) p. 565.
) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13, 1258.

Einen anderen Ausdruck hat Raoul Pictet*) den Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkte, der Ausdehnung und dem Atomvolumen gegeben. Ausgehend von der Hypothese, dass der Mittelwerth der Amplituden der um ihre Gleichgewichtslage schwingenden Theilchen fester Körper im Augenblicke der Schmelzung für alle Stoffe die gleiche Grösse besitze, kommt er zu der Folgerung, dass das Produkt aus dem mittleren Abstande der Theilchen und dem Coëfficienten der linearen Ausdehnung der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes umgekehrt proportional, das Produkt dieser drei Grössen also constant sei. Für den nach absolutem Maasse unbekannten Abstand der Theilchen kann man die ihm proportionale Kubikwurzel aus dem Atomvolumen einsetzen. Man hat dann

$$\alpha \cdot T \cdot \sqrt[3]{V} = \text{const.},$$

wo α den linearen Ausdehnungscoëfficienten, T die von -273^0 C. ab gezählte Schmelztemperatur und V das Atomvolumen oder den Quotienten aus dem Atomgewichte A durch die Dichtigkeit D bezeichnet. Die in Spalte V der nachstehenden Tafel in absoluter Temperatur angegebenen Schmelzpunkte sind meist die in obiger Zusammenstellung Carnelley's enthaltenen. Nur für *Cu*, *Pd*, *Ag*, *Ir*, *Pt*, *Au* habe ich, wie oben (§ 66), die von Violle gefundenen eingesetzt. Wo Pictet andere Zahlen benutzt, sind die verschiedenen Werthe durch die beigesetzten Anfangsbuchstaben der Autorennamen unterschieden. Spalte VI enthält die Werthe der linearen Ausdehnung von 0° bis 100° C. also den hundertfachen Werth des mittleren Ausdehnungscoëfficienten für 1° C.; die Bestimmungen Fizeau's sind durch *F*, die von Pictet ausser diesen ohne Quellenangabe benutzten durch *P* bezeichnet.

I.	II. A	III. D	IV. V	V. T	VI. α	VII. $\alpha T V^{\frac{1}{3}}$
Mg[1].	23,94	1,74	13,8	1020 *C*	0,00269 *F*	6,6
Al[1].	27,0	2,56	10,6	1120 *C*	231 *F*	5,7
				870 *P*	222 *P*	4,3

*) Compt. rend. 1879, **88**, 855; Synthèse de la chaleur, Genève, 1879, p. 15 ff.

[1]) geschmolzen.

I.	II. *A*	III. *D*	IV. *V*	V. *T*	VI. *α*	*a*
S	31,98	2,04	15,7	388 *C*	0,00641 [2]) *F*	
Fe [3])	55,9	7,8	7,2	2080 *C*	119 *F*	
				1870 *P*	118 *P*	
				1770 *P*	„ *P*	
Co [3])	58,6	8,5	6,9	2070 *C*	124 *F*	
				1770 *P*	„	
Ni [3])	58,6	8,8	6,7	1870 *C*	128 *F*	
				1720 *P*	„	
Cu	63,2	8,8	7,2	1330 *C*	168 *F*	
				1320 *P*	172 *P*	
Zn [4])	64,9	7,15	9,1	676 *C*	292 *F*	
				685 *P*	297 *P*	
				723 *P*	294 *P*	
Se [1])	78,9	4,6	17,1	490 *C*	368 *F*	
Ru [5])	103,5	12,3	8,4	2070	096 *F*	
Rh [5])	104,1	12,1	8,6	2270	085 *F*	
Pd [6])	106,2	11,5	8,2	1775	118 *F*	
					100 *P*	
Ag [1])	107,66	10,5	10,2	1230 *C*	192 *F*	
				„	191 *P*	
				„	162 *P*	
Cd [4])	111,7	8,65	12,9	593 *C*	307 *F*	
					313 *P*	
In [1])	113,4	7,42	15,3	449	417 *F*	
Sn [7])	117,8	7,29	16,1	503 *C*	223 *F*	
				508 *P*	293 *P*	
				„	306 *P*	
Sb [8])	120	6,7	17,9	710	169 *F*	
[9])				„	115 „	
[10])				„	088 „	
				„	179 *P*	
				„	330 „	

[1]) geschmolzen.

[2]) Coëff. der Ausdehnung nach einer gegen alle drei Krystalla[xen] (zweigliedrigen) Schwefels unter 54° 44′ geneigten Richtung.

[3]) durch Wasserstoff reducirt und comprimirt.

[4]) destillirt.

[5]) halbgeschmolzen.

[6]) geschmiedet, angelassen.

[7]) comprimirtes Pulver.

[8]) Coëff. der Ausd. nach der Axe.

[9]) „ „ mittl. Ausd.

[10]) „ „ Ausd. normal zur Axe.

I.	II. A	III. D	IV. V	V. T	VI. α	VII. $\alpha T V^{\frac{1}{3}}$
Te[1])	126	6,25	20,2	773	0,00168 *F*	3,5
				798	„	3,6
Os[2])	195 ?	22,5	8,7	2770	066 *F*	3,8
Ir[1])	192,7	22,4	8,6	2223	070 *F*	3,6
					068 *P*	3,9
Pt[1])	194	21,5	9,1	2048	090 *F*	3,9
					088 *P*	3,8
Au	196	19,3	10,2	1310 *C*	144 *F*	4,1
				1370 *P*	„ *P*	4,3
				„	148 *P*	4,4
				„	151 „	4,5
Tl[1])	203,7	11,86	17,1	563	302 *F*	4,4
				„	314 *P*	4,5
Pb[1])	206,4	11,38	18,1	605 *C*	292 *F*	4,6
				608 *P*	285 *P*	4,5
				„	287 „	4,6
Bi[3])	207,5	9,82	21,1	538 *C*	162 *F*	(2,41)
[4])				„	135 „	(2,05)
[5])				„	121 „	(1,84)

Für die meisten Elemente ist, der Hypothese Pictet's entsprechend, das in Spalte VII angegebene Produkt nahezu gleich, nämlich grösser als 4 und kleiner als 5. Ganz übereinstimmen können die Werthe derselben schon darum nicht, weil der Ausdehnungscoëfficient mit der Temperatur veränderlich ist, und für alle Elemente nur die Ausdehnung zwischen 0° und 100° C. der Rechnung zu Grunde gelegt werden konnte, statt der vom absoluten Nullpunkte bis zum Schmelzpunkte wirklich stattfindenden. Leicht erklärliche grosse Abweichungen geben die Elemente, deren Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen sehr verschieden ist, wie *S*, *Sb*, *Bi*. Die ihnen zugehörigen Werthe sind eingeklammert. Abgesehen von diesen geben zu kleine Zahlen *Sn* und *Te*. ersteres vielleicht nur darum, weil es als zusammengepresstes Pulver von Fizeau untersucht wurde. Zu grosse Zahlen liefern *Mg*, *Al*, *Ag*; letztere beiden indessen nicht, wenn man die von Pictet benutzten Grössen in die Rechnung einführt.

[1]) geschmolzen.
[2]) halbgeschmolzen.
[3]) Coëff. der Ausd. nach der Axe.
[4]) „ „ mittl. Ausd.
[5]) „ „ Ausd. normal zur Axe.

§ 71.

Da für die meisten Elemente die Pictet'sche Regel zutrifft so könnte man versucht sein, unbekannte Schmelzpunkte mittelst der aus derselben abgeleiteten Formel

$$T = \frac{4,5}{\alpha \cdot \sqrt[3]{V}}$$

zu berechnen. So erhält man z. B. für

	A	D	V	α	T
Graphit	11,97	1,88	6,4	0,000786	3200°
Silicium	28	2,49	11,2	763	2660°

welche Zahlen von der Wirklichkeit sich nicht weit entfernen dürften. Dagegen fand Fizeau für sublimirtes, verworren krystallisirtes Arsen die sehr kleine Ausdehnung 0,000559, woraus sich ein sehr hoher Schmelzpunkt ergeben würde, während Landolt*) nachgewiesen hat, dass Arsen im geschlossenen Raume schon in schwacher Glühhitze geschmolzen werden kann, da aber das Arsen nicht regulär krystallisirt, so kann es nicht auffallen, dass es der Pictet'schen Regel so wenig folgt, wie z. B. das Antimon und Wismuth.

Aber auch regulär krystallisirende Stoffe können Ausnahme bilden. Der als Diamant regulär krystallisirende Kohlenstoff besitzt unter allen Elementen die kleinste Ausdehnung, die zwischen 0 und 100° C. nur 0,000118 beträgt. Sie ist, wie Fizeau**) gezeigt hat, mit der Temperatur sehr stark veränderlich. Mit sinkender Temperatur nimmt sie sehr rasch ab, bis sie bei — 42°,3 C. verschwindet, wo die Dichtigkeit des Diamanten ein Maximum erreicht, ähnlich wie das Wasser bei + 4°, Kupferoxydul bei — 4°,3 und Beryll bei — 4°,2. Es versteht sich, dass eine so veränderliche Grösse zur Berechnung des Schmelzpunktes nicht dienen kann. Die geringe, stark veränderliche Ausdehnung des Diamanten steht unzweifelhaft in Zusammenhang mit dessen geringer Wärmecapacität (vgl. § 38 ff.), ist aber schwerlich die einzige Ursache des

*) Kopp und Will, Jahr.-Ber. d. Chemie für 1859, S. 182.

) Compt. rend. 1865, **60, 1161; 1866, **62**, 1101 und 1133; Ann. chim. phys. [4], **8**, 335; Pogg. Ann. **126**, 611; **128**, 564.

selben. Es ist nicht gerade wahrscheinlich, dass nur der Kohlenstoff eine solche Eigenthümlichkeit zeige; vielmehr ist es sehr wohl möglich, dass auch andere Elemente sich ähnlich verhalten, nur bei anderen Temperaturen. Alle hier besprochenen Regelmässigkeiten können bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse nur ungefähre Annäherungen an wirkliche Naturgesetze sein. Die Abhängigkeit der Ausdehnung vom Atomgewichte wird erst dann vollständig erkannt werden, wenn die Ausdehnung der Elemente innerhalb sehr weiter Grenzen der Temperatur gemessen sein wird.

§ 72.

Die Brechung des Lichtes durch die Elemente und ihre Verbindungen, wird ebenfalls von der Grösse des Atomgewichtes sehr wesentlich beeinflusst; doch ist auch hier die Kenntniss des ursächlichen Zusammenhanges kaum erst angebahnt.

Aus den Untersuchungen von Gladstone und Dale*), Landolt**) und Wüllner***) geht hervor, dass die jetzt gewöhnlich als Brechungsvermögen†) bezeichnete Grösse $n - 1$ bei tropfbaren Flüssigkeiten sehr angenähert in derselben Weise mit der Temperatur veränderlich ist wie die Dichtigkeit d, dass also das Verhältniss beider $\frac{n-1}{d}$, welches als specifisches Brechungsvermögen bezeichnet wird, von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Diese Beziehung trifft zwar nicht genau, aber in grosser Annäherung zu, mag man nun unter n den Brechungsexponenten für homogenes Licht von einer bestimmten Farbe verstehen oder strenger nur den von der Farbe, also der Wellen-

*) Phil. Trans. f. 1858 und 1863; Phil. Mag. [4], **17**, 222; **26**. 484; Chem. Soc. Journ. 1870, **8**, 101, 147.

) Pogg. Ann. 1862, **117, 353; 1864, **122**, 545; **123**, 595; Lieb. Ann. 1865, 4. Suppl.-Bd., 1.

***) Pogg. Ann. 1868, **133**, 1—53.

†) Abweichend von der früheren Art der Bezeichnung, nach welcher die Grösse $n^2 - 1$ als brechende Kraft und $\frac{n^2-1}{d}$ als Brechungsvermögen bezeichnet wurde. Neuerdings ist auf Grund theoretischer Betrachtungen von H. A. Lorentz und L. Lorenz letzterer Ausdruck durch den neuen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$ ersetzt worden, welcher, wie Beobachtungen gezeigt haben, ebenfalls von der Temperatur nahezu unabhängig ist.

länge λ unabhängigen Theil A desselben, wie er sich aus
Cauchy'schen Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

oder einer ähnlichen Interpolationsformel ergiebt.

Ferner hat sich aus denselben Untersuchungen von Gladsto
und Dale, sowie aus denen von Landolt ergeben, dass
specifische Brechungsvermögen einer Flüssigkeit sich aus de
ihrer Bestandtheile nach der Formel

$$\frac{N-1}{D} \cdot P = \frac{n_1-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot p_2 + \frac{n_3-1}{d_3} \cdot p_3 + \cdot\cdot$$

zusammensetzt, in welcher N den Brechungsexponenten und D
Dichte der ganzen Flüssigkeit, n_1, n_2, n_3 u. s. w. die Brechun
exponenten und d_1, d_2, d_3, etc. die Dichtigkeiten ihrer einzel
Bestandtheile, p_1, p_2, p_3 u. s. w. aber die Gewichtsmengen
letzteren bezeichnen, welche in dem Gewichte P der Mischung o
Verbindung enthalten sind; und zwar gilt diese Regel, wenn a
nicht ganz streng und ausnahmslos, doch in grösserer oder gering
Annäherung sowohl für homogene chemische Verbindungen,
auch für Gemische aus solchen.

Setzt man P gleich dem Molekulargewichte einer Verbindu
also $$P = \mathfrak{M} = x \cdot A_1 + y \cdot A + z \cdot A_3 + \cdots,$$
so erhält obige Formel die Gestalt

$$\frac{N-1}{D} \cdot \mathfrak{M} = x \cdot \frac{n_1-1}{d_1} \cdot A_1 + y \cdot \frac{n_2-1}{d_2} \cdot A_2 + z \cdot \frac{n_3-1}{d_3} \cdot A_3 + \cdot\cdot$$

wo A_1, A_2, A_3 . . . die Atomgewichte der Bestandtheile
x, y, z . . . die resp. Anzahl der in $\mathfrak{M}$ enthaltenen Atome bezeichn
Das Produkt aus specifischem Brechungsvermögen und Atomgewi
wird als das Refractionsaequivalent des betreffenden Elemen
bezeichnet, das Produkt aus Molekulargewicht und specifisch
Brechungsvermögen als das molekulare Brechungsvermög
die Molekularrefraction, oder wohl auch als das Refractio
aequivalent der Verbindung*). Man kann demnach den Inh
der obigen Formel ausdrücken durch den Satz: Das molekul
Brechungsvermögen einer Verbindung ist gleich
Summe der Refractionsaequivalente ihrer Bestandthei
der indessen keine ganz unbeschränkte Gültigkeit besitzt.

*) s. Landolt, Pogg. Ann. 1864, **123**, 600.

Die Refractionsaequivalente der Elemente sind theils nicht wohl unmittelbar zu bestimmen, theils ist es zweifelhaft, ob die ihnen im starren Zustande zukommenden Werthe beim Uebergange in flüssige Verbindungen ungeändert bleiben. Man hat daher die Refractionsaequivalente der Elemente bisher in der Regel aus dem molekularen Brechungsvermögen einer grösseren Anzahl ihrer Verbindungen berechnet. Bezeichnen wir mit $Rf\alpha(\mathfrak{M})$ das Refractionsaequivalent einer Verbindung vom Molekulargewichte $\mathfrak{M}$ für das rothe Licht der Wasserstofflinie α und die Refractionsaequivalente der Elemente durch die entsprechenden Ausdrücke $Rf\alpha(C)$, $Rf\alpha(H)$ u. s. w., so erhalten wir z. B. für eine Verbindung $C_n H_{2m} O_p$ den Ausdruck:

$$Rf\alpha(C_n H_{2m} O_p) = \frac{N-1}{D} \cdot \mathfrak{M} = n \cdot Rf\alpha(C) + 2m \cdot Rf\alpha(H) + p \cdot Rf\alpha(O).$$

Indem Landolt das molekulare Brechungsvermögen einer grossen Anzahl von Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff für die drei Wasserstofflinien α (roth), β (grün), γ (blau), Fraunhofer's C, F und nahe G, experimentell bestimmte, gewann er die Möglichkeit, die Refractionsaequivalente der in ihnen enthaltenen Elemente zu berechnen*). Auf Landolt's Veranlassung hat ferner A. Haagen**) in gleicher Weise die Refractionsaequivalente von noch zehn anderen Elementen bestimmt und aus den Beobachtungen auch die Refractionsaequivalente RfA für die Constante A der Cauchy'schen Dispersionsformel berechnet. So wurde gefunden

Element	RfA	$Rf\alpha$	$Rf\beta$	$Rf\gamma$
H	1,29	1,302	1,316	1,319
O	2,90	2,76	2,82	2,83
C	4,86	5,00	5,17	5,25
Cl	9,53	9,80	—	—
Br	14,75	15,34	—	—
J	23,55	24,87	—	—
S	14,74	16,03	—	—
P	14,60	14,93	—	—
As	18,84	20,22	—	—
Sb	—	25,66	—	—
Sn	18,64	19,89	—	—
Si	7,81	7,90	—	—
Na	4,71	4,89	—	—

*) Pogg. Ann. 1864, **123**, 621 ff. und Lieb. Ann. 1865, **4**. Suppl.-Bd., 18 ff.
) Pogg. Ann. 1867, **131, 117.

Wenn diese Werthe für alle Verbindungen streng gültig wären, so würde sich aus der bekannten Zusammensetzung einer beliebigen Verbindung der genannten Elemente, deren molekulares Brechungsvermögen oder aus diesem, falls es experimentell für die genannten drei Lichtarten bestimmt wäre, die Zusammensetzung einer Verbindung aus drei Elementen berechnen lassen. Landolt fand aber, dass die Berechnung nur für einen Theil der bis jetzt untersuchten Verbindungen mit der Beobachtung übereinstimmt, während für andere sich ziemlich grosse Abweichungen ergeben. Es rührt dies daher, dass ausser der Natur der Atome auch die Art ihrer Verkettung auf das molekulare Brechungsvermögen der Verbindungen einen Einfluss übt, der im VII., von der Verkettung der Atome handelnden Abschnitte besprochen werden soll.

Zu demselben Ergebnisse kamen Gladstone und Dale, und besonders ersterer, der die Refractionsaequivalente für die meisten chemischen Elemente bestimmte, z. Th. allerdings mit sehr geringer Sicherheit. Aus seinen Untersuchungen*) zieht er den Schluss, dass zur Erklärung des optischen Verhaltens der chemischen Verbindungen die Annahme eines einzigen Werthes für das Refractionsaequivalent jedes Elementes nicht genüge, man vielmehr für manche Elemente, je nach der Art der Verbindung, in welcher sie enthalten sind, zwei verschiedene Refractionsaequivalente annehmen müsse.

Die nebenstehende Tafel, durch deren Horizontalreihen die Elemente wieder nach der Grösse ihres Atomgewichtes fortlaufen, enthält unter den Atomzeichen der Elemente die von Gladstone angenommenen Werthe des Refractionsaequivalentes für die Linie *A* im Roth des Sonnenspectrums**).

Diese Tafel zeigt ähnliche Verhältnisse wie die früheren. Innerhalb jeder Periode, in welcher andere Eigenschaften ein oder zwei Maxima haben, zeigen auch das specifische Brechungsvermögen und das Refractionsaequivalent ein oder zwei Maxima. Die Maxima des letzteren fallen meist, jedoch nicht alle, entweder in die Gruppe (Verticalreihe) des Kohlenstoffes oder des Stickstoffes; in einigen Horizontalreihen der Tafel zeigt sich neben diesen aber noch ein zweites weniger hervortretendes Maximum. Bei der geringen Sicherheit, die wir für jetzt der Bestimmung der meisten dieser

*) Lond. Roy. Soc. Proc. 1869, **18**, 49; s. a. ib. 1881, **31**, 327; Lond. Phil. Trans. f. 1870, vol. 160, part. I, p. 9.

) Chem. Soc. Journ. 1870, **8, 109.

					H	*Li*	*Be*	*B*	*C*
					1,3 [1]) 3,5 [2])	3,8	5,7	4,0	5,0
N	*O*	*F*				*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*
4,1 [3]) 5,3 [4])	2,9	1,4?				4,8	7,0	8,4	7,5 [5])? 6,8 [6])
P	*S*	*Cl*				*K*	*Ca*	—	*Ti*
18,3	16,0	9,9 [7]) 10,7 [8])				8,1	10,4		25,5?
V	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Ga*	—
25,3?	15,9 [9]) 23,0 [10])?	12,2 [11]) 26,2 [12])?	12,0 [13]) 20,1 [14])	10,8	10,4	11,6	10,2		
As	*Se*	*Br*				*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*
15,4		15,3 [15]) 16,9 [16])				14,0	13,6		22,3?
Nb	*Mo*	—	*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Ag*	*Cd*	*In*	*Sn*
				24,2?	22,2	13,5	13,6		27,0 19,2 [17])
Sb	*Te*	*J*				*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*
24,5		24,5 [18]) 27,2 [19])				13,7?	15,8		20,4?
								Yb	
Ta	*W*	—	*Os*	*Ir*	*Pt*	*Au*	*Hg*	*Tl*	*Pb*
					26,0	24,0	21,3 29,0 [20])	21,6?	24,8
Bi	—	—							*Th*
39,2									

[1]) in organischen Verbindungen; [2]) in *HCl*, *HBr*, *HJ*; [3]) in *NO*, N_2O, *CN*, NH_3 u. a.; [4]) in Nitraten und Nitriten; [5]) im Chloride; [6]) im Oxyd u. a.; [7]) in organischen Verbindungen; [8]) in gelösten Salzen; [9]) in Oxydsalzen; [10]) in Chromaten; [11]) in Oxydulsalzen; [12]) im Permanganat; [13]) in Oxydulsalzen; [14]) in Oxydsalzen; [15]) in organischen Verbindungen; [16]) in gelösten Salzen;

Refractionsaequivalente zuschreiben dürfen, verspricht ein näheres Eingehen auf die Zahlenwerthe derselben zunächst keinen weiteren Erfolg. Wir müssen uns daher begnügen, nur die Periodicität des Refractionsaequivalentes als Function des Atomgewichtes dargelegt zu haben.

Wie Landolt*) gezeigt hat, ergeben sich für die Refractionsaequivalente zwar ganz andere Zahlenwerthe, jedoch analoge wechselseitige Beziehungen, wenn man dieselben nach der neueren Formel:

$$Rf = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} \cdot p \text{ statt nach: } Rf = \frac{n - 1}{d} \cdot p$$

berechnet. Nach Landolt's Rechnung ist z. B. für:

Element	$\frac{n-1}{d} \cdot p$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} \cdot p$	
	RfA	$Rf\alpha$	RfA	$Rf\alpha$
H	1,29	1,30	1,02	1,04
C	4,86	5,00	2,43	2,48
Cl	9,53	9,80	5,89	6,02

und ähnlich für andere Elemente und für Verbindungen.

Die Fähigkeit, gefärbte Verbindungen zu liefern, ist nach Bayley**) eine periodische Function des Atomgewichtes. Mit farblosen Säuren bilden nur die Oxyde der dem Minimum des Atomvolumens nahe stehenden Metalle farbige Salze.

§ 73.

Die specifische Wärme stellt sich als Function des Atomgewichtes dar; aber nicht als eine periodische, da sie nach der Regel von Dulong und Petit dem Atomgewichte umgekehrt proportional ist. Betrachtet man aber die Atomwärme, $A \cdot c$, so zeigt sich auch diese innerhalb gewisser Grenzen abhängig nicht nur vom Atomgewichte, sondern auch vom Atomvolumen.

Alle Elemente, welche bei Mitteltemperatur das Gesetz von Dulong und Petit nicht oder nur angenähert erfüllen, haben

[17]) in $SnCl_4$; [18]) in organischen Verbindungen; [19]) in gelösten Salzen; [20]) Doppeljodiden.

*) Berl. Akad. Sitz. Ber. 1882, S. 64 ff.; Math. nat. Mitth. ders. S. 4[illegible]

) Phil. Mag. [5] 1882, **13, 34; s. a. die Tafel der Atomvolumina.

ausser kleinen Atomgewichten auch kleine Atomvolumina. Auf der Tafel finden sich dieselben alle im I., II. und III. Curvenstücke in der Nähe des Minimums. Ausser ihnen finden sich hier noch Lithium und Natrium, die auch kleine Atomgewichte aber grosse Atomvolumina haben, und ferner Chlor und Kalium, gleichfalls mit grossen Atomvolumen. Eine in die Tafel eingezeichnete, als „Grenze des Gesetzes von Dulong und Petit" bezeichnete Gerade trennt sie von den übrigen. Die in diesen Curvenabschnitten über derselben stehenden Elemente Lithium, Natrium, Chlor und Kalium folgen dem Gesetze; die unterhalb stehenden haben bei niederer Temperatur eine zu kleine Atomwärme. Es ist also bei kleinem Atomgewichte eine gewisse Grösse des Atomvolumens erforderlich, damit das Gesetz der specifischen Wärme auch bei Mitteltemperatur Gültigkeit habe. Dieses thatsächliche Verhältniss findet seinen Ausdruck auch in dem rein empirischen Satze, dass unter allen Elementen, deren Atomgewicht kleiner ist als etwa das 40fache von dem des Wasserstoffes, nur diejenigen dem Gesetze von Dulong und Petit völlig gehorchen, deren Dichtigkeit, verglichen mit der des Wassers als Einheit, kleiner ist als etwa 1,5.

Innerhalb der Reihe der dem Gesetze nicht folgenden Elemente ändert sich die Atomwärme schrittweise von einem zum anderen, wie nachstehende kleine Tafel zeigt.

Temp.	*Be . c*	*B . c*	*C . c* (Graphit)	*C . c* (Diamant)
23°	3,64	2,71	2,04	1,47
50°	3,86	2,92	2,29	1,78
107°	4,32	3,39	2,78	2,33
150°	4,60	3,74	3,15	2,76

Die Atomwärme der Elemente mit grösserem Atomgewichte wird ebenfalls von der Grösse des Atomvolumens etwas beeinflusst. Doch besitzen die bisherigen Bestimmungen zum grossen Theile nicht die hinreichende Genauigkeit und Zuverlässigkeit, um die Art dieses immerhin ziemlich geringen Einflusses sicher erkennen zu lassen. In den natürlichen Familien der Elemente ist, wie Goldstein*) kürzlich hervorgehoben hat, die Atomwärme der

*) Wied. Beibl. 1883, 7, 360.

Elemente mit grösserem Atomgewichte oft ein wenig grösser als die der mit kleinerem.

§ 74.

Die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität hängt bekanntlich innig mit der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit der Elemente zusammen und ist daher wie diese eine periodische Function des Atomgewichtes, deren Periodicität mit der der Atomvolumina coincidirt; doch so, dass vom Kalium aufwärts zwei Perioden der Dehnbarkeit und Leitungsfähigkeit auf eine Periode der Atomvolumina fallen.

Die besten Leiter sowohl für Wärme wie für Elektricität sind nach allen bisher angestellten Beobachtungen*) die drei Metalle, deren Atomgewichte den Uebergang von den strengflüssigen zu den leichtschmelzbaren und flüchtigen Elementen vermitteln, nämlich Silber, Kupfer und Gold. Für die übrigen Metalle gehen die Beobachtungen z. Th. ziemlich weit aus einander, wohl wegen Unreinheit der Substanz**) und mangelhafter Continuität der benutzten Dräthe. Darin indessen stimmen die meisten Beobachter überein, dass den genannten drei Elementen das Aluminium sich anreiht, das eine ähnliche Uebergangsstellung auf der Curve der Atomvolumina nahe dem Minimum einnimmt. Auf dieses folgen mit nicht sehr grossen Unterschieden in der Leitungsfähigkeit zwei verschiedene Gruppen von Metallen; die erste derselben besteht aus den in der Reihe der Atomgewichte an Kupfer und Silber sich anschliessenden drei leichtflüssigen, flüchtigen Schwermetallen Zink, Kadmium und Zinn, denen sich vielleicht das Indium anreihen wird, die andere aus den die Maxima der Atomvolumina bildenden und den an diese sich anreihenden Leichtmetallen Lithium, Natrium, Magnesium, Kalium, Calcium. An diese beiden einander in der Leitungsfähigkeit ziemlich gleichstehenden Gruppen reihen sich mit etwas grösserem Leitungswiderstande die dehnbaren strengflüssigen Schwermetalle mit minimalem Atomvolumen, Eisen, Nickel, Palladium und Platin, denen wieder die leichtflüssigen weichen Metalle Thallium und Blei nachstehen.

---

*) s. die Zusammenstellung derselben in G. Wiedemann: Die Lehre vom Galvanismus, 1861, **1**, 180 ff.; 2. Aufl. 1872, **1**, 292 ff.

) Ueber den grossen Einfluss selbst ganz geringer Verunreinigungen s. Wiedemann's Galvanismus, 1872, **1, 299 ff.

Dass die spröden, oder nur innerhalb enger Grenzen der Temperatur dehnbaren, krystallinischen Halbmetalle Antimon, Wismuth und Tellur sehr viel schlechter leiten als alle genannten Metalle, kann nicht auffallen; dagegen ist es bemerkenswerth, dass mit diesen in geringer Leitungsfähigkeit das flüssige Quecksilber wetteifert, obschon es der gut leitenden Gruppe Zink, Kadmium in der Reihe der Atomgewichte und Atomvolumina entsprechend gestellt und im starren Zustande dehnbar ist. Dies Verhalten lässt sich, wie es scheint, auf die allgemeine Regel zurückführen, dass die im VII. Abschnitte unserer Curve stehenden Metalle mit hohem Atomgewichte schlechter leiten als die ihnen im IV. und V. Abschnitte entsprechenden mit kleineren Atomgewichten. So leitet nach den meisten Beobachtern

Platin	schlechter als	Palladium, Nickel und Eisen,
Gold	„ „	Silber und Kupfer,
Quecksilber	„ „	Kadmium und Zink,
Blei	„ „	Zinn,
Wismuth	„ „	Antimon.

Wahrscheinlich werden Thallium und Indium zu einander in demselben Verhältnisse stehen.

Für das Strontium, das im V. Abschnitte steht, hat Matthiessen eine Leitungsfähigkeit gefunden, die nur ein Drittel von der des Calcium's beträgt und sogar kleiner ist als z. B. die des spröden Antimon's. Es würde aber voreilig sein, wollte man nach dieser einzelnen Beobachtung es als erwiesen ansehen, dass auch bei den leichten Metallen mit hohem Atomgewichte die Leitungsfähigkeit erheblich geringer sei als bei denen mit kleinerem. Unwahrscheinlich ist dieses indessen nicht, da das Kalium etwas schlechter leitet als das Natrium, und das Calcium schlechter als das Magnesium; das Lithium freilich, dem das kleinste Atomgewicht angehört, leitet schlechter als alle vier genannten Metalle.

Die halbmetallischen auf fallender Curve in IV, V und VI stehenden strengflüssigen Elemente sind meist auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit nicht untersucht worden, die nicht metallischen auf den steigenden Curvenästen sind durchweg Nichtleiter oder doch ganz ausserordentlich schlechte Leiter der Elektricität.

§ 75.

Die Stellung der Elemente in der elektrischen Spannungsreihe hängt unzweifelhaft mit ihrer Stellung in der Reihe der Atomgewichte zusammen. Man ist bisher bestrebt gewesen, alle Elemente nach ihrem elektrischen Verhalten in eine einzige vom positivsten zum negativsten fortlaufende Reihe einzuordnen, was bis jetzt in unzweifelhafter und endgültiger Weise noch nicht durchführbar war, da die Contactelektricität eine zu schwierig zu beobachtende und zu messende Grösse ist. So wünschenswerth aber auch die Kenntniss einer solchen einfachen Spannungsreihe stets bleiben wird, so tritt augenblicklich ihre Wichtigkeit doch zurück gegen die Frage nach der Abhängigkeit des elektrischen Verhaltens von der Grösse des Atomgewichtes.

Die von Kohlrausch, Gerland und Hankel ausgeführten Messungen der Contactelektricität*) zeigen, trotz ihrer geringen Zahl, dass dieselbe mit dem Atomgewichte in regelmässiger Weise veränderlich ist. Die Differenzen der in nachstehender kleinen Tafel neben den Atomgewichten unter E stehenden Zahlen geben die Spannung an, welche bei Berührung der betreffenden Metalle entsteht, die zwischen *Zn* und *Cu* = *100* gesetzt. Die einander homologen Elemente stehen in gleicher Horizontale. Ihr elektrisches Verhalten erscheint mit dem Atomgewichte ziemlich regelmässig veränderlich, so dass weitere Bestimmungen sehr wünschenswerth wären.

	E		*E*		*E*		*E*
C = 11,97	78						
		Fe = 55,9	116	*Pd* = 106,2	85	*Pt* = 195	77
		Cu = 63,3	100	*Ag* = 107,66	88	*Au* = 197	90
		Zn = 64,9	200	*Cd* = 111,6	175	*Hg* = 199	119
Al = 27,3	225						
				Sn = 117,8	149	*Pb* = 206,4	156
				Sb = 122,0	131	*Bi* = 207,5	130

Für die fehlenden Messungen der reinen Contactelektricität vermögen die elektro-chemischen Spannungsreihen**), welche

*) s. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl. **1**, 21 ff.

) Eine übersichtliche Zusammenstellung solcher elektro-chemischer Spannungsreihen s. bei Wiedemann, Galvanismus, 1861, **1, 40, 41; 2. Aufl. 1872, **1**, 58.

man durch Vergleichung des elektrischen Verhaltens erhält, das die Elemente zeigen, wenn ihrer je zwei einerseits in unmittelbare Berührung gebracht oder durch einen Leiter erster Klasse verbunden werden, andererseits aber mit einem und demselben Elektrolyten oder Leiter zweiter Klasse in Verbindung stehen, keinen genügenden Ersatz zu leisten. Dazu sind sie bis jetzt zu unsicher und zu wenig systematisch festgestellt und geben daher eine sehr verschiedene Reihenfolge der Elemente, ohne dass sich diese Verschiedenheit auf bestimmt anzugebende Ursachen zurückführen liesse.

Wenn man aber von der elektro-chemischen Reihenfolge der Elemente absieht und nur ihr allgemeines chemisches Verhalten, das offenbar von jener abhängig ist, in Betracht zieht, so findet man wieder eine Periodicität, welche mit der der verschiedenen physikalischen Eigenschaften zusammenfällt. Dieses Verhältniss ist schon auf der graphischen Darstellung der Atomvolumina durch die beigeschriebenen Worte „elektropositiv“ und „elektronegativ“ angedeutet. Diese beiden Gegensätze wechseln ziemlich genau in demselben Rhythmus, wie die Dehnbarkeit mit der Sprödigkeit abwechselt.

Im I. Abschnitte der Curve der Atomvolumina, welche mit dem Lithium abschliesst, kennen wir nur den ziemlich stark elektropositiven Wasserstoff. Im II. Abschnitte sind die vom Maximum bis nahe zum Minimum hin die Curve besetzenden Elemente Lithium und Beryllium stark elektropositiv; ihre Oxyhydrate*) oder Hydroxylverbindungen sind starke Basen. Die vom Minimum bis gegen das Maximum hin folgenden Elemente Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor sind dagegen elektronegativ; ihre Oxyhydrate, sowie beim Fluor die Wasserstoffverbindung sind meist Säuren.

Ganz dasselbe Verhältniss wiederholt sich im III. Abschnitte. Vom Maximum bis zum Minimum positive Elemente: Natrium, Magnesium und Aluminium, letzteres schon mit einem Anklange an negative Eigenschaften, da sein Oxyhydrat sowohl als Basis wie als schwache Säure wirken kann; dann vom Minimum bis gegen das Maximum hin negative, säurebildende Elemente: Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor.

Im IV. und V. Abschnitte aber durchläuft das elektrochemische Verhalten zwei Perioden, während das Atomvolumen

*) oder „Oxydhydrate“.

nur einmal von einem Maximum durch ein Minimum zum folgenden Maximum sich ändert. Wir finden auf dem oberen Theile der vom Maximum niedersteigenden Curve positiv: in IV Kalium, Calcium und Scandium, in V Rubidium, Strontium und Yttrium. An diese reihen sich bis zum Minimum die mehr oder weniger negativen Elemente: in IV Titan Vanadin, Chrom und Mangan; in V Zirconium, Niob, Molybdän und Ruthenium. Je die letzten dieser Elemente, besonders Chrom und Mangan, treten auch positiv auf und vermitteln den Uebergang zu den vom Minimum ab aufwärts das untere Stück der aufsteigenden Curve besetzenden positiven Elementen: in IV Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Gallium, in V Rhodium, Palladium, Silber, Kadmium, Indium. Auf diese folgen bis an oder über die Mitte der aufsteigenden Curve stark negative Elemente: in IV Arsen, Selen, Brom, in V nach dem Zinn, das sowohl positiv als auch negativ auftritt, Antimon, Tellur und Jod, an welche sich wie in II und III ohne Vermittelung des Ueberganges das stark positive Alkalimetall des nächsten Maximums anschliesst.

In VI haben wir wieder, wie in allen vorhergehenden Abschnitten, zuerst die positiven Metalle Caesium, Baryum, Lanthan, Cer und Didym, auf welche in der Reihe der Atomgewichte eine grosse Lücke folgt. Nach dieser Lücke, über deren mögliche Ausfüllung sich zur Zeit nicht entscheiden lässt, folgen in VII zunächst kurz vor einem Minimum die negativen Elemente Tantal und Wolfram, denen sich wahrscheinlich das ebenfalls negative Osmium, dessen unsicher bestimmtes Atomgewicht nicht grösser, sondern kleiner als das des Iridiums sein dürfte, anschliesst; darauf mehr positiv werdend: Iridium, Platin, Gold; stark positiv: Quecksilber, Thallium und Blei, welch letzteres den Uebergang zu dem auf dem oberen Curvenstücke stehenden zum negativen neigenden Wismuth bildet. Es ist also hier die Wandlung der chemischen Natur der Elemente ganz dieselbe wie in IV und V.

§ 76.

Vergleicht man aber die auf verschiedenen einander entsprechenden Curvenstücken stehenden Elemente mit einander, so zeigen sich die positiven und negativen Eigenschaften sehr verschieden stark ausgeprägt. Besonders fällt auf, dass in der Nähe der Minima des Atomvolumens die chemischen Gegen-

sätze sehr gemildert sind, während sie in der Nähe der Maxima schroff hervortreten. So sind die negativen Eigenschaften bei Phosphor, Schwefel und Chlor, bei Arsen, Selen und Brom und ebenso die positiven bei Kalium und Calcium, bei Rubidium und Strontium sehr viel schärfer ausgebildet als die negativen bei Vanadin, Chrom und Mangan, bei Niob, Molybdän und Ruthenium und die positiven bei Kupfer und Zink, bei Silber und Kadmium.

Eine Anhäufung von viel Masse in wenig Raum scheint also der Entwickelung eines sehr stark positiven oder negativen chemischen Charakters nicht förderlich zu sein. Der absolute Werth der Dichte und des Atomvolumens ist aber schwerlich das einzig bestimmende Moment; vielmehr scheint auch die Art und Weise von Einfluss zu sein, in welcher das Atomvolumen von Element zu Element sich ändert. Die Elemente, zwischen denen diese Aenderungen am grössten sind, zeigen die schärfsten Gegensätze des chemischen Charakters.

Auch die Grösse der Atomgewichte übt einen sichtlichen Einfluss auf den chemischen Charakter der Elemente aus. Besonders scheint der negative oder säurebildende Charakter der Elemente in den höheren Gliedern der natürlichen Familien mit wachsendem Atomgewichte sich abzuschwächen. Derselbe nimmt z. B. ab vom Chlor zum Brom und von diesem zum Jod; vom Schwefel zum Selen und Tellur; vom Phosphor zum Arsen, zum Antimon und endlich von diesem zum Wismuth. Während das Indium, dem Aluminium entsprechend, eine gewisse, das Zinn eine sehr entschieden ausgeprägte Neigung zum negativen Verhalten besitzt, sind die ihnen entsprechend gestellten Elemente mit grösseren Atomgewichten, das Thallium und Blei wesentlich positiver Natur. Da in jeder der so eben angeführten Gruppen das Atomvolumen sich mit wachsendem Atomgewichte wenig ändert, so scheint auch hier sich zu zeigen, dass eine grosse Dichte der Masse der Entwickelung eines ausgeprägten, hier des negativen Charakters nicht förderlich ist. So lange es uns aber an einem einheitlichen, auf Zahlenwerthe zurückzuführenden Maasse für die positiven und negativen Eigenschaften der Elemente gebricht, behalten Bemerkungen, wie die hier gemachten, immer etwas unbestimmtes und schwankendes.

§ 77.

Dass auch die **magnetischen** und **diamagnetischen** Eigenschaften der Elemente mit dem Atomgewichte und dem Atomvolumen in näherem Zusammenhange zu stehen scheinen, wurde schon in den früheren Auflagen dieses Buches angedeutet und namentlich hervorgehoben, dass **Elemente, deren Atomvolumen dem Minimum nahe kommt, meist magnetisch sind.** Kürzlich hat Th. Carnelley*) darauf aufmerksam gemacht, dass nach Faraday's Bestimmungen, die in der Tafel in § 62, S. 143 in einer und derselben Horizontalreihe stehenden Elemente ein gleiches magnetisches Verhalten zeigen, und dass magnetische und diamagnetische Reihen mit einander abwechseln. Die Beobachtungen verschiedener Forscher sind untereinander z. Th. in Widerspruch**) wahrscheinlich in Folge von grösserer oder geringerer Reinheit des zur Untersuchung verwandten Materiales, so dass sich zur Zeit nicht mit Sicherheit entscheiden lässt, ob und wie weit die von Carnelley angegebene Beziehung ganz allgemeine Gültigkeit hat. Ist dieses der Fall, so stellt sich das magnetische Verhalten der Elemente ebenfalls als eine periodische Function des Atomgewichtes dar. In nachstehender Tafel sind die magnetischen Elemente durch ein unter ihrem Atomzeichen stehendes +, die diamagnetischen durch — und diejenigen, bezüglich deren die Beobachtungen sich widersprechen, mit ± bezeichnet.

H —																
Li ?	*Be* +	*B* ?	*C* ±	*N* ±	*O* +	*F* ?				*Na* ±	*Mg* —	*Al* ±	*Si* —	*P* —	*S* —	*Cl* —
K +	*Ca* ?	*Sc* ?	*Ti* +	*V* ?	*Cr* +	*Mn* +	*Fe* +	*Co* +	*Ni* +	*Cu* —	*Zn* —	*Ga* ?		*As* —	*Se* —	*B* —
Rb ?	*Sr* ?	*Y* +	*Zr* —	*Nb* —	*Mo* +		*Ru* ?	*Rh* ±	*Pd* +	*Ag* —	*Cd* —	*In* —	*Sn* —	*Sb* —	*Te* —	*J* —
Cs ?	*Ba* ?	*La* +	*Ce* +	*Di* +												
		Yb +		*Ta* —	*W* —		*Os* +	*Ir* ±	*Pt* +	*Au* —	*Hg* —	*Tl* —	*Pb* —	*Bi* —		
		Th —			*U* ±											

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, S. 1958.

) s. G. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., **2, 1, S. 641 ff.; s. a. Angström, Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1465; L. Errera, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3] 1881, **1**, 313.

Jede der Horizontalreihen umfasst eine Periode des magnetischen Verhaltens, links magnetische, rechts diamagnetische Elemente enthaltend. Diese Perioden fallen mit denen des Atomvolumens zusammen, nur die erste begreift deren zwei in sich. So weit die lückenhaften und z. Th. unsicheren Beobachtungen zu schliessen erlauben, folgen auf das Maximalvolumen lauter magnetische Elemente bis zum Minimum des Volumens, bei welchem der Magnetismus, wenigstens in der Eisengruppe, das Maximum seiner Intensität erreicht, auf welches bis zum nächsten Maximum des Volumens lauter diamagnetische Elemente folgen. Dass die erste Periode zwei des Atomvolumens umfasst, ist höchst auffällig, weil dadurch die Elemente *N*, *O*, *F*, *Na*, *Mg*, *Al*, *Si* von den ihnen nächstverwandten *P*, *S*, *Cl*, *K* etc. getrennt und den ihnen nur entfernt analogen Elementen entsprechend gestellt werden.

Man könnte versucht sein, dieses eigenthümliche Verhältniss auf die Unzuverlässigkeit der einander z. Th. widersprechenden Beobachtungen zurückzuführen, wenn nicht das stark magnetische Verhalten des Sauerstoffes und das diamagnetische seiner Verwandten *S*, *Se* und *Te* durch sichere Beobachtungen festgestellt wäre, so dass wir, wenigstens für diese Gruppe, die magnetischen Eigenschaften zu denen zählen müssen, in welchen die Elemente mit kleinen Atomgewichten von ihren nächsten Verwandten mehr als diese unter sich abweichen und den ihnen sonst weniger ähnlichen Gliedern der Gruppe gleichen. Das magnetische Verhalten der Elemente kann darnach nicht wohl durch ihre Raumerfüllung bedingt sein, scheint dagegen mit dem elektro-chemischen Verhalten in naher Beziehung zu stehen, indem jede magnetische Periode zwei elektro-chemische umfasst, mögen diese nun in einer und derselben Volumperiode gelegen oder auf deren zwei vertheilt sein.

Bei der sehr geringen Intensität der magnetischen Kräfte der grossen Mehrzahl der Elemente und dem sehr störenden Einflusse, den minimale Mengen von Eisen auf dieselben ausüben, entbehren indessen alle diese Betrachtungen noch der genügenden Zuverlässigkeit, machen aber eine erneute einheitliche Untersuchung des Gegenstandes sehr wünschenswerth.

§ 78.

So unvollständig und unsicher unsere Kenntniss der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes der Elemente auch noch ist, so lässt sie doch bereits

die Einführung eines neuen Gesichtspunktes in die physikalische Forschung als nothwendig erscheinen.

Bis jetzt wurden in der Physik als variabele Grössen, von denen die Erscheinungen abhängen, besonders Ort und Zeit, ferner unter Umständen Wärme, Temperatur, Elektricität und einige andere Grössen in die Rechnung eingeführt; der Stoff erschien in Maass und Zahl ausgedrückt, in den Gleichungen nur als Masse; seine Qualität machte sich nur dadurch geltend, dass die in den Differential- oder den Bedingungsgleichungen auftretenden Constanten für jede Art des Stoffes einen anderen Werth erhielten. Diese von der stofflichen Natur der Substanzen abhängigen Grössen als Variabele zu behandeln, war bisher nicht üblich geworden; aber dieser Fortschritt ist jetzt gemacht worden.

Man hat zwar auch bisher schon in den physikalischen Erscheinungen den Einfluss der stofflichen Natur der Materie berücksichtigt, indem man die physikalischen Constanten für die verschiedensten Substanzen bestimmte. Aber diese stoffliche Natur blieb stets etwas qualitatives; es fehlte die Möglichkeit, diese fundamentale Variabele in Zahl und Maass ausgedrückt in die Rechnung einzuführen. Zu dieser Einführung ist jetzt ein, wenn auch noch sehr primitiver Anfang gemacht worden, indem der Nachweis geführt wurde, dass der Zahlenwerth des Atomgewichtes die Variabele ist, durch welche die substanzielle Natur und die von ihr abhängigen Eigenschaften bestimmt werden. Das Atomgewicht ist also als neue Variabele in die Rechnung einzuführen, die Eigenschaften der Stoffe, die physikalischen Erscheinungen sind nicht nur als Functionen des Ortes, der Zeit u. s. w., sondern auch als Function des Atomgewichtes zu behandeln. Die mathematische Form dieser Function ist allerdings noch aufzusuchen und wird voraussichtlich eine sehr eigenthümliche sein. Die Function dürfte discontinuirlich sein insofern, als nur für gewisse Werthe des Argumentes, nämlich für die Atomgewichte wirklich existirender Elemente, reelle Werthe gegeben sind. Diese Beziehungen in eine strenge Form zu bringen, ist vor der Hand wenig Aussicht, zumal die Atomgewichte sehr vieler Elemente noch so unsicher bestimmt sind, dass sie Fehler von mehren Procenten ihres Werthes enthalten können.

Zunächst wird daher auf diesem Felde die Aufgabe der Forschung die rein empirische Gewinnung von Zahlenwerthen für die von der stofflichen Natur der Elemente und Verbindungen

abhängigen Eigenschaften bleiben. Wir dürfen aber hoffen, dass die bis jetzt gewonnenen Gesichtspunkte den Physikern Veranlassung sein werden, mit möglichster Vollständigkeit und in systematischer Ordnung die physikalischen Eigenschaften für alle Elemente sowohl, als auch für ihre einander entsprechenden Verbindungen neu zu ermitteln oder zu ergänzen und unter einander zu vergleichen. Sobald ein reiches unter sich vergleichbares Beobachtungsmaterial vorliegt, wird es auch gelingen, mittelst geeigneter Hypothesen die für eine theoretische Betrachtung erforderlichen einheitlichen Gesichtspunkte zu gewinnen.

§ 79.

Die Zahlenwerthe der Atomgewichte bilden auch die einzig sichere Grundlage für die systematische Ordnung der Elemente und ihrer Verbindungen, welche sich, auf Grund jener, der der organischen Verbindungen ähnlich gestaltet hat. Die Glieder der Verticalreihen in der Tafel in § 61 bilden eine natürliche Familie (von Mendelejeff „Gruppe" genannt), die Horizontalreihen umfassen eine elektro-chemische Periode (von Mendelejeff „Reihe" genannt). Die Reihen entsprechen den heterologen, die Familien oder Gruppen den homologen Reihen der organischen Verbindungen. Jede Familie zerfällt wieder in zwei Unterabtheilungen, deren Glieder sich durch ihre verschiedene Stellung auf der Volumcurve am leichtesten von einander unterscheiden lassen. Es scheint mir zweckmässig, Mendelejeff's Bezeichnung „Gruppe" auf diese Unterabtheilungen anzuwenden, wodurch eine Verwechselung oder Verwirrung nicht wohl entstehen kann.

Die beiden Gruppen der ersten Familie

I	A.	*Li, Na, K,*	*Rb,*	*Cs,*	—	
	B.		*Cu,*	*Ag,*	—	*Au,*

sind, ihrer sehr verschiedenen Stellung im Maximum und nahe dem Minimum des Atomvolumens entsprechend, ausserordentlich verschieden und bieten nur in ihren Aequivalenzverhältnissen, der stöchiometrischen Zusammensetzung und dem Isomorphismus ihrer Verbindungen gewisse Analogien. Diesen Isomorphismus mit Gliedern der zweiten Gruppe zeigt namentlich das *Na**).

*) Mendelejeff stellt *Na* daher in die zweite Gruppe. Vergl. auch das magnetische Verhalten, § 77.

In der zweiten Familie, deren erste Gruppe auf fallender, die zweite auf steigender Curve steht,

II							
	A.	*Be*, *Mg*, *Ca*,	*Sr*,		*Ba*,	—	
	B.		*Zn*,	*Cd*,		—	*Hg*,

sind die Gegensätze zum Theil schon etwas gemildert; besonders zeigen sich viele Aehnlichkeiten zwischen *Mg* und *Zn**).

Die beiden ersten Glieder der dritten und ebenso der vierten Familie haben ihren Platz nahe dem Minimum des Volumens während die folgenden Glieder theils auf fallender, theils au steigender Curve sich finden. Dem entsprechend schliessen sich die Anfangsglieder hier nicht so sehr wie in der ersten Familie nur de einen von beiden Gruppen an. Die Elemente im isolirten Zustand ähneln mehr denen der einen, ihre Verbindungen z. Th. mehr dene der anderen Gruppe. Legt man grösseres Gewicht auf das Verhalte der Elemente und beachtet man besonders die durch ihre Affinitä zum Sauerstoff bedingten grossen Verschiedenheiten in der Reduci barkeit der Oxyde, so wird man die Anfangsglieder der auf fallende Curve stehenden Gruppe zutheilen**). Verwickelt wird in diese Gruppe der dritten Familie die Sache noch dadurch, dass wir stat eines drei Elemente mit nahezu gleichem Atomgewichte, nämlic Lanthan, Cer und Didym kennen, welche nach allen ihre Eigenschaften so völlig in diese Gruppe passen, dass jedes derselben, wäre es allein bekannt, ohne alles Bedenken hierher gestellt werden würde. Da aber das Dasein aller drei zweifellos ist, wenn vielleicht auch noch keines von ihnen absolut rein dargestellt wurde, so scheint es am nächsten zu liegen, diese Gruppe, analog der VIII, dreifach anzunehmen, so dass sie auch für die zahlreichen in den letzten Jahren vermeintlich oder wirklich entdeckten anderen Erdmetalle Raum bietet. So geschah es in der vierten Auflage dieses Buches in der Erwartung, dass die nähere Untersuchung der neu entdeckten Erdmetalle die noch vorhandenen Lücken diese verdreifachten Reihe ausfüllen würde. Da dies bisher nicht ge schehen, dagegen die Wahrscheinlichkeit gestiegen ist, dass sich di vielen bisher signalisirten Erdmetalle schliesslich auf einige wenig reduciren werden, so habe ich in dieser Auflage zur Vermeidung de

---

*) Mendelejeff theilt daher die Familie anders:

II						
	A.	*Be* ,	*Ca* ,	*Sr* ,	*Ba* ,	—
	B.	*Mg* ,	*Zn* ,	*Cd* ,	*Ng* ,	*Hg* .

**) Mendelejeff zählt *Al* und *Si* zur anderen Gruppe.

vielen leeren Plätze in den Tafeln die von Brauner*) vorgeschlagene Anordnung dieser Elemente angewandt, obschon ich dieselbe nur als eine vorläufige ansehe. Wenn auch, wie Brauner gefunden, Cer und Didym Oxyde von der Zusammensetzung CeO_2 und Di_2O_5 bilden, so dürfte diese Thatsache allein doch nicht genügen, die beiden Elemente mit Bestimmtheit in IVA und VA einzureihen. Hat auch Cer mit Zircon manche Aehnlichkeit, so kann man doch beim Didym von solchen mit Niob und Tantal nicht viele anführen; auch ist sein Atomvolumen zu gross; und beide Elemente unterscheiden sich als ziemlich leicht schmelzbare, dehnbare Metalle doch sehr erheblich von den übrigen strengflüssigen, spröden Gliedern der Gruppen IVA und VA. Freilich ist es sehr wohl möglich, dass die uns zwischen Cer und Tantal und zwischen Wismuth und Thorium noch fehlenden Elemente in ihren Eigenschaften von den ihnen verwandten mit niederen Atomgewichten sich viel mehr unterscheiden werden, als diese unter sich verschieden sind. Es lässt sich daher zur Zeit auch kaum mit einiger Wahrscheinlichkeit ermitteln, in wie weit hier die Curve der Atomvolumina analog den früheren Abschnitten derselben verlaufen wird. Bevor nicht über das Sein oder Nichtsein der Mehrzahl der zweifelhaften Erdmetalle entschieden ist, wird auch die Stellung der anderen nicht endgültig zu regeln sein. Lassen wir einstweilen Erbium, Terbium, Decipium, Holmium, Thulium, Samarium u. s. w. bei Seite, so haben wir vorläufig folgende Gruppen:

III { A. *B, Al, Sc* , *Y* , *La* , *Yb* , — ,
III { B. *Ga* , *In* , — , *Tl* ;

IV { A. *C, Si, Ti* , *Zr* , *Ce* , — , *Th*,
IV { B. — , *Sn* , — , *Pb*.

In der fünften, sechsten und siebenten Familie bilden die auf fallender Curve stehenden streng flüssigen, schwer reducirbaren Elemente die Minderzahl, die Anfangsglieder gehören der anderen Gruppe auf steigender Curve an:

V { A. *V* , *Nb* , *Di?* , *Ta* , — ,
V { B. *N* , *P* , *As* , *Sb* , — , *Bi* ;

VI { A. *Cr* , *Mo* , — , *W* , *U* ,
VI { B. *O* , *S* , *Se* , *Te* , — , — ;

VII { A. *Mn* , — , — , — , — ,
VII { B. *F* , *Cl* , *Br* , *J* , — , — .

*) Chem. Soc. Journ. Febr. 1882, p. 78.

Je schroffer sich mit steigendem Atomvolumen in der zweiten Gruppe der chemische Charakter der Elemente entwickelt, desto unähnlicher werden sich die isolirten Elemente beider Gruppen, am auffallendsten in VII *Cl* und *Mn*, während in den Verbindungen die Aehnlichkeiten viel zahlreicher bleiben.

Die achte Familie ist dreifach, oder vielmehr wir haben hier drei an einander gereihte Gruppen, denen aber die andere an VII B. sich anschliessende Familienhälfte fehlt. Ob die Existenz dieser, welche den Uebergang von der negativen Fluor-Chlor- zur positiven Alkali-Metallgruppe bilden müsste, unmöglich ist, bleibt uns zur Zeit verborgen. Wegen der grossen Aehnlichkeit der Glieder fassen wir die drei bekannten Gruppen zu einer einzigen Familie zusammen:

VIII *Fe* , *Co* , *Ni* ; *Ru* , *Rh* , *Pd* ; *Os* , *Ir* , *Pt*.

Ob wir diese mit A oder B bezeichnen wollen, bleibt sich gleich, da sie den Uebergang von VII A zu I B bildet, wie sogleich erhellt, wenn wir uns die Atomgewichtstafel in § 61 auf einen verticalen Cylinder aufgerollt denken.

§ 80.

Unsere Kenntniss der regelmässigen Beziehungen der Atomgewichte zu einander und zu den Eigenschaften der Elemente hat sich schon in manchen Fällen als ein nützliches Hülfsmittel zur Beseitigung von Irrthümern und zur Erweiterung unserer Kenntnisse erwiesen.

Auf Grund derselben lässt sich der in §§ 2 und 3 erwähnte Coëfficient n mit ziemlicher Sicherheit bestimmen, wo die Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit noch nicht anwendbar sind.

Das Indium z. B. nimmt nach Cl. Winkler*) bei der Oxydation auf 4,737 Gewichtstheile einen Theil Sauerstoff auf; also ist:

$$Q : Q_1 = 4{,}737 : 1 = nIn : n_1O\ ,$$

$$In = \frac{n_1}{n} \cdot 4{,}737 \cdot 15{,}96 = \frac{n_1}{n} \cdot 75{,}6\ ,$$

Indem man hier früher $n = n_1$ setzte, erhielt man

$$In = 75{,}6 \text{ und } In\,O = 75{,}6 + 15{,}96.$$

*) Journ. f. prakt. Chem. 1867, **102**, 273.

Mit diesem Werthe wurde das Indium von Mendelejeff in seine erste Zusammenstellung der Elemente eingereiht*). Da es aber mit diesem Atomgewichte zwischen Arsen und Selen stehen würde, wohin es weder nach seinem chemischen Verhalten noch mit seinem Atomvolumen gehört, so setzte ich in der oben citirten Abhandlung**) über die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte $n = 2$ und $n_1 = 3$, wodurch $In = 113{,}4$ und das Oxyd In_2O_3 wurde, so dass es sich zwischen Kadmium und Zinn passend einreihte, analog dem zwischen Quecksilber und Blei stehenden Thallium. Diese Annahme wurde gleich darauf durch Bunsen's Bestimmung der specifischen Wärme bestätigt***).

Für das Beryllium fand Awdejew†), dass 4,63 Gewichtstheile desselben einem Gewichtstheile Wasserstoff aequivalent sind. Nilson und Pettersson††) berichtigten diese Zahl zu 4,54. Das Atomgewicht ist also $Be = n \,.\, 4{,}54$, wo n eine kleine Zahl bedeutet, also $n = 1,\ 2,\ 3$ etc. sein kann. Berzelius setzte wegen mancher Aehnlichkeiten des Berylliums mit dem Aluminium $n = 3$, wonach $Be = 13{,}6$ wird, während Awdejew die Annahme $n = 2$, also $Be = 9{,}08$ für richtiger hielt. In das System der Atomgewichte passt nur letzteres, da das Beryllium mit dem Atomgewichte $13{,}6$ zwischen Kohlenstoff und Stickstoff stehen würde, wohin ein elektropositives Metall nicht passt, während dasselbe mit dem Atomgewichte $9{,}08$ seinen Platz gleich nach dem Lithium findet und dadurch in der Reihe der Atomgewichte eine Stellung erhält, welche der des Magnesiums†††) und der übrigen Metalle der alkalischen Erden vollkommen analog ist. Nachdem dem Beryllium diese Stellung angewiesen worden, wurde seine specifische Wärme von Reynolds dem angenommenen Atomgewichte entsprechend gefunden, von Nilson und Pettersson aber viel kleiner, sogar kleiner, als sie bei Annahme von $Be = 13{,}6$ sein sollte. Die darauf von Brauner§) ausgesprochene Vermuthung, die specifische Wärme dieses Elementes möge gleich der seiner Nachbarn

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1869, N. F. **5**, 405.

) Lieb. Ann. 1870, **7. Suppl.-Bd., 362.

***) Pogg. Ann. 1870, **141**, 1 ff.

†) Pogg. Ann. 1842, **56**, 101.

††) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1451.

†††) Dem Magnesium gleicht das Beryllium u. a. auch darin, dass es mit Ammoniumphosphat ein schwer lösliches, krystallinisches Doppelsalz bildet. (s. Rössler, Fres. Zeitschr. 1878, **17**, 148.)

§) Ber. d. d. chem. Ges. 1878, **11**, 872.

Bor und Kohlenstoff mit der Temperatur stark veränderlich sein, wurde durch die in § 38 besprochene Untersuchung von Nilson und Pettersson bestätigt. Für $Be = 9{,}08$ sprechen auch, wie Carnelley*) neuerdings gezeigt hat, die Schmelzpunkte der Halogenverbindungen des Berylliums, die völlig unregelmässig erscheinen würden, wollte man diesen Verbindungen die dem grösseren Atomgewichte $Be = 13{,}6$ entsprechende Zusammensetzung $BeCl_3$, $BeBr_3$ etc. zuschreiben; während sie so vollständig für die Verbindungen $BeCl_2$, $BeBr_2$ $(Be = 9{,}08)$ passen, dass Carnelley sie im voraus richtig berechnen konnte, bevor er sie experimentell bestimmt hatte. Dem entsprechend ist oben (§ 38 ff.) stets $Be = 9{,}08$ gesetzt worden.

In derselben Weise sind auf Grund des atomistischen Systems nach Mendelejeffs**) Vorschlag die Atomgewichte der Cerit- und Gadolinitmetalle um die Hälfte vergrössert worden, schon bevor die specifische Wärme von Cer, Lanthan und Didym bekannt war.

Aehnliche Conjecturen sind auch für andere Elemente gemacht, die zwar zu einer sicheren Bestimmung der Atomgewichte zunächst nicht geführt, wohl aber einige früher nicht bestrittene Annahmen über dieselben sehr unwahrscheinlich gemacht haben. So habe ich z. B. für das Uran gezeigt, dass keine der beiden frühern Annahmen, weder $U = 60$ noch $U = 120$, mit der Dichtigkeit 18,4 dieses Metalles vereinbar sei. Die Annahme $U = 180$ erschien allenfalls zulässig, wurde aber viel unwahrscheinlicher als $U = 240$, seit das von Roscoe***) entdeckte Chlorid der Formel UCl_5, analog dem Molybdänchloride $Mo\,Cl_5$, bekannt wurde. Das Atomgewicht $U = 240$ wurde dann durch Zimmermann's Untersuchungen (v. § 23 u. 39) endgültig festgestellt.

Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente sind ein zwar werthvolles, doch einseitiges Hülfsmittel zur Bestimmung des ersteren. In den meisten Fällen kann man mit Sicherheit angeben, welche Werthe für das Atomgewicht unzulässig sind, jedoch nur vermuthen, welcher ihm wirklich zukommt. Dass diese Beziehungen für sich allein nicht genügen, um das Atomgewicht aus dem Aequivalentgewichte her-

---

*) Proc. Roy. Soc. 1879, No. 197; Phil. Mag. [5] 1879, **8**, 371; Chem. Soc. Journ. March. 1880, p. 2.

) Bull. der Petersb. Akad. **16, 45.

***) Ber. d. d. chem. Ges. 1874, **7**, 1131.

zuleiten, ergiebt sich schon daraus, dass man nach diesen Regelmässigkeiten verschiedene Werthe für ein und dasselbe Atomgewicht erschlossen hat. So setzte z. B. Mendelejeff vermuthungsweise:

1869	1871
Eb = *56*	*Eb* = *178*
Y = *60*	*Y* = *88*
In = *75,6*	*In* = *113*
Ce = *92*	*Ce* = *140*
La = *94*	*La* = *180*
Di = *95*	*Di* = *138*
Th = *118*	*Th* = *231*
U = *116*	*U* = *240*

Erstere Annahmen waren alle unrichtig, unter letzteren noch *La* = *180*.

§ 81.

Die Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte haben ferner zu Berichtigungen der stöchiometrischen Constanten geführt. Das Atomgewicht des Caesium's z. B. war von Bunsen an der sehr geringen zuerst dargestellten Quantität dieses seltenen Elementes vorläufig zu 123,4 bestimmt worden. Diese Zahl störte die Regelmässigkeit der Differenzen zwischen den Atomgewichten der Alkalimetalle:

Li = *7,01* , *Na* = *22,99* , *K* = *39,04* , *Rb* = *85,2* , (*Cs* = *123,4*) .
Differenz: 15,98 *16,05* *46,16* *38,2* .

Die darauf gegründete Vermuthung, dass das Atomgewicht des Caesiums etwas grösser sein werde, wurde von Johnson und Allen*) geprüft und bestätigt gefunden. Sie fanden *Cs* = *132,7***), welche Zahl gleich darauf auch Bunsen***) bestätigte. Dadurch wurde die Regelmässigkeit der Differenzen der Atomgewichte wieder hergestellt:

Li = *7,01* , *Na* = *22,99* , *K* = *39,04* , *Rb* = *85,2* , *Cs* = *132,7* .
Differenz: 15,98 *16,05* *46,16* *47,5* .

*) Sill. Am. Journ. [2] 1863, **35**, 94.

**) für *Ag* = *107,66* und *Cl* = *35,37* berechnet; für die von Johnson und Allen benutzten Zahlen *Ag* = *107,94* und *Cl* = *35,46* ergab sich *Cs* = *133,0*.

***) Pogg. Ann. 1863, **119**, 1.

Nach den oben (§ 61 und 64) angeführten Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente ist es sehr wahrscheinlich, dass

$$Os < Ir < Pt < Au$$

sei, während die älteren Bestimmungen umgekehrt

$$Os > Ir = Pt > Au$$

ergeben hatten. Diese Wahrnehmung forderte zu neuen Atomgewichtsbestimmungen auf. In der That fand K. Seubert*), dass $Ir < Pt$ und $Pt < Au$**) sei, und J. Thomsen***) theilte Versuche mit, nach welchen das bisher angenommene Atomgewicht des Goldes $(Au = 196{,}2)$ etwas zu klein zu sein scheint. Für das Osmium steht die Prüfung noch aus. Die von Berzelius gefundenen Werthe des Atomgewichtes $Os = 195$ und $Os = 198{,}6$ sind jedenfalls um wenigstens 3, resp. 6 Einheiten zu gross; jedoch würde es nicht zulässig sein, ohne eine neue stöchiometrische Bestimmung diese Zahlen der herzustellenden Regelmässigkeit entsprechend abzuändern.

Nach der Analogie mit seinen Verwandten sollte in der Reihe der Atomgewichte das Tellur dem Jode vorangehen, während sein Atomgewicht grösser als das des Jodes gefunden wurde. W. L. Wills†) hat daher jenes neu bestimmt, jedoch in den meisten Analysen wieder Werthe gefunden $(Te = 127{,}8$ im Mittel), die grösser sind als das von Stas genau festgestellte Atomgewicht des Jodes $(J = 126{,}53)$. Da indessen ein Theil der Analysen, stark abweichend von den andern, unter sich jedoch gut übereinstimmend, $Te = 126{,}3$ im Mittel ergeben haben, so ist es vor der Hand bis zu weiterer Entscheidung zulässig, diese Zahl zu benutzen.

§ 82.

Wo die von verschiedenen Forschern oder nach verschiedenen Methoden ausgeführten stöchiometrischen Bestimmungen weit von einander abweichende Zahlenwerthe geliefert haben, lässt sich nicht selten der richtige vom falschen unterscheiden.

Das Atomgewicht des Molybdän's ist von einigen Forschern $Mo = 96$, von anderen $Mo = 92$ (in runden Zahlen) gefunden

*) Inaug. Diss. Tübingen, 1878; Ber. d. d. chem. Ges. 1878, **11**, 1767.
) Lieb. Ann. 1880, **207, 29.
***) Journ. f. prakt. Chem. 1876, N. F., **13**, 346.
†) Chem. Soc. Journ., Oct. 1879, p. 704.

worden. Letztere Zahl hatte eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, weil ihr zufolge das Molybdän vor das Niob in eine ganz unrichtige Stellung im Systeme kommen würde. Spätere Bestimmungen von Liechti und Kempe*) haben in der That ihre Unrichtigkeit ergeben.

Betrachtet man ferner die folgenden Gruppen

	Diff.		Diff.	
Fe = *55,9*	*47,6*	*Ru* = *103,5*	*95,1*	*Os* = *198,6*
Co = *58,6*	*45,5*	*Rh* = *104,1*	*88,6*	*Jr* = *192,7*
Ni = *58,6*	*47,6*	*Pd* = *106,2*	*88,1*	*Pt* = *194,3*
Cu = *63,2*	*44,5*	*Ag* = *107,7*	*88,5*	*Au* = *196,2*
Zn = *64,9*	*46,8*	*Cd* = *111,7*	*88,1*	*Hg* = *199,8*
Ga = *69,9*	*43,5*	*In* = *113,4*	*90,3*	*Tl* = *203,7*
—	—	*Sn* = *117,4*	*89,0*	*Pb* = *206,4*
As = *74,9*	*47,1*	*Sb* = *122*	*88,0*	*Bi* = *210*
oder:	*45,1*	*Sb* = *120*	*87,5*	*Bi* = *207,5*,

so findet man ziemlich gleiche Differenzen zwischen ihren Gliedern. Nur *Os* = *198,6* erscheint auch hier um 6 bis 7 Einheiten zu gross und *In* = *113,4* um etwa 2 zu klein. Es lässt sich aber nicht entscheiden, ob das von Schneider**) gefundene und von Cooke***) bestätigte Atomgewicht *Sb* = *120* oder das von Dexter†) gefundene und von Kessler††) bestätigte *Sb* = *122* richtiger sei; obschon für letzteres die Differenz gegen Arsen von 47 Einheiten zu sprechen scheint, dürfte nach der neuesten Arbeit von Cooke†††) doch ersteres vorzuziehen sein. Das aber lässt sich bestimmt sagen, dass, falls Schneider's Zahl die richtigere ist, auch dessen Bestimmung §) *Bi* = *207,5* an Wahrscheinlichkeit gewinnt, während die Dexter'sche nur zu Dumas' §§) Zahl *Bi* = *210* passt.

Die Regelmässigkeiten der Differenzen zwischen den Atomgewichten berechtigen uns wohl zu einer Auswahl aus verschiedenen gefundenen Werthen; doch ist unsere Kenntniss derselben bis jetzt noch zu unsicher, als dass wir wagen dürften, experimentell ge-

*) Lieb. Ann. 1873, **169**, 360.

) Pogg. Ann. **97, 483, **98**, 293; Lieb. Ann. **100**, 120.

***) Proc. of the Amer. Acad. of arts and sciences, **12**, 1; Sill. Journ. [3] **15**, 41, 107; Ber. d. d. chem. Ges. 1878, **11**, 255.

†) Pogg. Ann. **100**, 570.

††) Pogg. Ann. **113**, 145; Das Atomgewicht des Antimons, Bochum 1879.

†††) Proc. of the Amer. Acad., March 10, 1880, p. 251.

§) Pogg. Ann. **82**, 303; Lieb. Ann. **80**, 204.

§§) Ann. chim. phys. [3] 1859, **55**, 177.

fundene Zahlen theoretisch zu berichtigen. Es ist nicht zu bezweifeln, dass in diesen Differenzen eine bestimmte Gesetzmässigkeit waltet. Indessen ist diese nicht so einfach, wie sie erscheint, wenn man von den verhältnissmässig kleinen Abweichungen in den Werthen der auftretenden Differenzen absieht. Nimmt man z. B. für die Elemente mit kleinen Atomgewichten geeignet abgerundete Zahlen an, so hat man:

						Li = 7	*Be* = 8
Diff. =						16	16
	B = 11	*C* = 12	*N* = 14	*O* = 16	*F* = 19	*Na* = 23	*Mg* = 24
Diff. =	16	16	16	16	16	16	16
	Al = 27	*Si* = 28	*P* = 30	*S* = 32	*Cl* = 35	*K* = 39	*Ca* = 40.

Aber die Atomgewichte, welche man annehmen muss, um zu solcher Regelmässigkeit zu gelangen, weichen von den gefundenen mehr oder weniger weit ab. Zum Theil allerdings dürfen diese Abweichungen als Folge unrichtiger Bestimmungen der Atomgewichte angesehen werden. Dass dies aber nicht bei allen zulässig sei, war schon lange wahrscheinlich und ist durch die Atomgewichtsbestimmungen von Stas ganz ausser Zweifel gestellt worden. Es gilt hier ganz dasselbe, was schon vor vielen Jahren Liebig über die Prout'sche Hypothese urtheilte*). Die Zahlenwerthe und ihre Verhältnisse sind „thatsächlich gegeben. Das Gesetz, welches diesen Zahlen zu Grunde liegt, ist uns unbekannt". Man war daher nie und ist auch heute ganz sicherlich nicht berechtigt, wie das nur zu oft geschehen ist, um einer vermeintlichen Gesetzmässigkeit willen die empirisch gefundenen Atomgewichte willkürlich zu corrigiren und zu verändern, ehe das Experiment genauer bestimmte Werthe an ihre Stelle gesetzt hat.

§ 83.

Ebenfalls unsicher, wenngleich höchst anziehend, sind Spekulationen über Existenz und Eigenschaften von Elementen, welche bis jetzt noch nicht entdeckt sind, deren Dasein wir aber vermuthen, weil sie die Lücken ausfüllen würden, welche sich in dem Systeme der nach der Grösse der

*) Lieb. Ann. 1853, **85**, 256.

Atomgewichte geordneten Elemente zeigen. Solche Lücken finden sich in der in § 61 gegebenen systematischen Uebersicht der Elemente in manchen Reihen der Tafel. Ihre Zahl war anfangs noch grösser, bevor sie zum Theil durch die in den vorhergehenden Paragraphen besprochenen Atomgewichtsberichtigungen ausgefüllt wurden.

Mendelejeff*) ist noch einen Schritt weiter gegangen und hat aus der Stellung der Lücken im Systeme glückliche Schlüsse auf die Eigenschaften der noch zu entdeckenden Elemente gezogen, welche diese Lücken ausfüllen würden.

Es ist dies möglich auf Grund der Wahrnehmung, dass die Eigenschaften der Elemente sowohl in den Reihen als auch in den Gruppen in mehr oder weniger continuirlicher Weise veränderlich sind, jedoch in sehr verschiedenem Grade. In manchen Fällen ist die Aehnlichkeit in der Gruppe grösser als in der Reihe, z. B. die zwischen *Ca*, *Sr*, *Ba* grösser als zwischen *Rb*, *Sr*, *Y*; in anderen dagegen wieder die in der Reihe, z. B. *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* grösser als die in den Gruppen *Fe*, *Ru*, *Os* oder *Co*, *Rh*, *Ir* u. s. w. Die Eigenschaften eines Elementes liegen aber in der Regel in der Mitte zwischen denen seiner Gruppen- und seiner Reihen-Nachbarn. Diese vier benachbarten Elemente hat Mendelejeff**) seine Atomanalogen genannt. Die des Selen's sind darnach einerseits Schwefel und Tellur, andererseits Arsen und Brom; und wir haben z. B.

Dichte			Atomgewicht			Atomvolumen		
	S 2,04 —			*S* 31,98 —			*S* 15,7 —	
As 5,67	*Se* 4,6	*Br* 2,97	*As* 74,9	*Se* 78,87	*Br* 79,76	*As* 13,2	*Se* 17,2	*Br* 26,9
	— *Te* 6,25			— *Te* 126,3			— *Te* 20,2	

und ähnlich für andere Eigenschaften.

Auf Grund derartiger Betrachtungen hat Mendelejeff die Eigenschaften des zwischen Bor und Yttrium, von ihm als Ekabor, und des zwischen Aluminium und Indium in der Mitte stehenden, als Ekaaluminium bezeichneten Elementes im voraus bestimmt.

---

*) Lieb. Ann. 1871, 8, Suppl.-Bd., 196 ff.

**) a. a. O. S. 165.

Als dann später einige der Eigenschaften, welche er dem als Ekaaluminium bezeichneten Elemente zuschrieb, sich bei dem von Lecoq de Boisbaudran entdeckten Elemente Gallium fanden, so sprach Mendelejeff*) die Vermuthung aus, das Gallium werde nicht nur ein Atomgewicht von etwa 68 Einheiten, sondern auch alle dem Ekaaluminium zugeschriebenen Eigenschaften besitzen. Diese Voraussagung ist in allen wesentlichen Punkten zugetroffen, selbst da, wo des Entdeckers erste Beobachtungen sie nicht zu bestätigen schienen. Dieser bestimmte z. B. die Dichte anfangs zu 4,7, abweichend von Mendelejeffs Vermuthung (5,9), später an reinerem Material aber dieser entsprechend zu 5,96.

Ebenso zeigte Cleve**), dass das von Nilson***) entdeckte Scandium, — das dieser Forscher, nach einer vorläufigen Untersuchung von nur 3 Decigrammen des noch Ytterbium enthaltenden Oxydes, aus a. a. O. angegebenen Gründen für vierwerthig, mit dem vermuthungsweise angenommenen Atomgewichte $\overset{''''}{Sc} = 170$ etwa, zu halten geneigt war, — mit seinem wirklichen Atomgewichte $\overset{'''}{Sc} = 45$ und allen seinen Eigenschaften mit dem Ekabor identisch sei. Nilson†) bestätigte dies später, indem er das Atomgewicht des reinen Scandiums zu $\overset{'''}{Sc} = 44$ bestimmte.

Viel leichter sind Conjecturen über unbekannte Eigenschaften sonst wohl bekannter Elemente. Ehe die Dichtigkeit und der Schmelzpunkt des Caesiums bekannt waren, konnte ich diese Eigenschaften in der Tafel des Atomvolumina und der Schmelzpunkte der früheren Auflagen dieses Buches vermuthungsweise fast genau so angeben, wie sie später von Setterberg gefunden wurden. Dass die spec. Wärme des Caesiums nahezu $c = 0{,}05$ sein wird, lässt sich ebenfalls mit Sicherheit behaupten.

Diese Erfolge sprechen sehr für die reale Bedeutung und Berechtigung der auf die Zahlenwerthe der Atomgewichte gegründeten systematischen Anordnung der Elemente.

Die Vorausbestimmung der Eigenschaften der noch fehlenden Elemente ist jedenfalls eine der reizvollsten, aber auch schwierigsten Aufgaben der chemischen Wissenschaft. Sie entbehrt nicht ganz der Aehnlichkeit mit der das allgemeine Staunen

*) Compt. rend. 1876, **81**, 869.
) Daselbst 1879, **89, 419.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 554.
†) Daselbst 1880, **13**, 1441.

auch der Laienwelt hervorrufenden Vorausberechnung eines noch unentdeckten Planeten. Ist aber auch die Aufgabe der des Astronomen nicht unähnlich, so dürfen wir darum nicht übersehen, dass die Hülfsmittel zu ihrer Lösung, über welche die Chemie gebietet, zur Zeit noch viel schwächer und unzuverlässiger sind, als die von dem einheitlichen Princip des Newton'schen Gravitationsgesetzes ausgehenden, von Maass und Zahl getragenen Theorien der Astronomie. Sind wir uns aber der Schwäche unserer Mittel bewusst, so wird es immerhin erlaubt sein, unsere Kräfte dadurch zu erproben, dass wir die Eigenschaften der noch unentdeckten Elemente nach möglichster Wahrscheinlichkeit vorausbestimmen, um sie später vielleicht mit den wirklich beobachteten vergleichen und darnach den Werth oder Unwerth unserer theoretischen Spekulationen beurtheilen zu können.

§ 84.

Die Regeln der Atomanalogie gelten indess nicht ganz allgemein, da die ersten Glieder der ganzen Reihe bis zum Silicium einschliesslich eine abweichende Periodicität zeigen. So kann z. B. der Stickstoff kaum als ein Atomanalogon des Vanadins, und der Sauerstoff gewiss nicht als ein solches des Chromes betrachtet werden. Jene Elemente mit kleinen Atomgewichten vom Wasserstoff bis zum Silicium bilden eine Vorreihe und sind dem entsprechend von **Mendelejeff** als „typische" Elemente*), als Vorbilder der übrigen bezeichnet worden. **Mendelejeff** rechnet zu diesen das Aluminium und Silicium nicht mehr; doch machen die grossen Verschiedenheiten zwischen ihnen und den leicht flüssigen, leicht reducirbaren Gliedern der entsprechenden Gruppen, *Ga*, *In*, *Tl* und —, *Sn*, *Pb*, dies erforderlich. Erst mit dem Phosphor beginnen die grossen Perioden, in welchen entsprechend gestellte Elemente vollkommene Analogie zeigen, wie aus nachstehender Uebersicht hervorgeht.

Typen:			*Li*	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*				*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*
P	*S*	*Cl*	*K*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Ga*	—
As	*Se*	*Br*	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	—	*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Ag*	*Cd*	*In*	*Sn*
Sb	*Te*	*J*	*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*	*Di*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	*Yb*	—	*Ta*	*W*	—	*Os*	*Ir*	*Pt*	*Au*	*Hg*	*Tl*	*Pb*
Bi	—	—	—	—	—	*Th*	—	*U*.								

*) a. a. O. S. 154; s. a. Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 406.

Vom Stickstoff ab haben die als typisch vorangestellten Elemente nur geringe Analogie mit den unter ihnen stehenden Gruppen, vom Magnesium ab wieder etwas mehr; so dass nachstehende Anordnung ebenfalls berechtigt erscheint.

			Li	*Be*	*B*	*C*										
N	*O*	*F*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*										
P	*S*	*Cl*	*K*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Ga*	—
As	*Se*	*Br*	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	—	*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Ag*	*Cd*	*In*	*Sn*
Sb	*Te*	*J*	*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*	*Di*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	*Yb*	—	*Ta*	*W*	—	*Os*	*Ir*	*Pt*	*Au*	*Hg*	*Tl*	*Pb*
Bi	—	—	—	—	—	*Th*	—	*U* .								

Es ist schon 1869 von Mendelejeff*) hervorgehoben worden, dass, mit wenigen Ausnahmen, die als „typisch“ bezeichneten Elemente in der Natur sehr häufig vorkommen, und ebenso die ihnen sich unmittelbar anschliessenden bis zum Calcium einschliesslich. Von allen anderen Elementen kommt nur noch das Eisen und allenfalls Mangan und Arsen ihnen an Häufigkeit auf der Erdoberfläche gleich. Es ist wohl unzweifelhaft dieses Vorkommen eine Folge der Kleinheit der Atomgewichte; aber merkwürdig bleibt es, dass die drei nächst dem Wasserstoff kleinsten Atomgewichte, *Li*, *Be*, *B*, seltenen Elementen angehören.

§ 85.

Die in den vorigen Paragraphen besprochenen Beziehungen hatte Mendelejeff etwas anders dargestellt**). Indem er, wie nebenstehend, die Familien mit römischen, die Reihen mit arabischen Ziffern bezeichnete, sprach er den Satz aus, dass die in Reihen mit gerader Ordnungszahl stehenden Elemente sich durch ihnen gemeinsame Merkmale von den in den ungeraden Reihen stehenden unterscheiden liessen. Die Merkmale aber, welche Mendelejeff anführt, treffen nicht allgemein zu. Er sagt z. B.: „In den Gliedern paarer Reihen tritt mehr der basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder unpaarer Reihen eher saure Eigenschaften besitzen.“ Er findet aber sogleich selbst, dass dieses nur bei einigen Elementen zutrifft. Um die Ausnahmen möglichst zu beseitigen, stellt er *Cu*, *Ag*, *Au* in der I. Gruppe in Klammern und reiht sie in der VIII. den geraden Reihen ein. Aber damit sind die

*) Zeitschrift f. Chemie, N. F. 1869, **5**, 405.

) Lieb. Ann. 1871, **8. Suppl.-Bd. 151.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	*H* 1										
2	*Li* 7	*Be* 9,4	*B* 11	*C* 12	*N* 14	*O* 16	*F* 19				
3	*Na* 23	*Mg* 24	*Al* 27,3	*Si* 28	*P* 31	*S* 32	*Cl* 35,5				
4	*K* 39	*Ca* 40	*Sc* 44	*Ti* 48	*V* 51	*Cr* 52	*Mn* 55	*Fe* 56	*Co* 59	*Ni* 59	*Cu* 63
5	(*Cu*) 63	*Zn* 65	*Ga* 69	— 72	*As* 75	*Se* 78	*Br* 80				
6	*Rb* 85	*Sr* 87	? *Y* 88	*Zr* 90	*Nb* 94	*Mo* 96	— 100	*Ru* 104	*Rh* 104	*Pd* 106	*Ag* 108
7	(*Ag*) 108	*Cd* 112	*In* 113	*Sn* 118	*Sb* 122	*Te* 125	*J* 127				
8	*Cs* 133	*Ba* 137	? *Di* 138	? *Ce* 140	—	—	—	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—				
10	—	—	? *Er* 178	? *La**) 180	*Ta* 182	*W* 184	—	*Os* 195	*Ir* 197	*Pt* 198	*Au* 199
11	(*Au*) 199	*Hg* 200	*Tl* 204	*Pb* 207	*Bi* 208	—	—				
12	—	—	—	*Th* 231	—	*U* 240	—	—	—	—	—

elektropositiven Elemente noch nicht beseitigt, denn es bleiben *Na*, *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Hg*, *Al*, *In*, *Tl* und *Pb* als positive und z. Th. stark positive Elemente. Betrachtet man die Sache ohne vorgefasste Meinung, so findet man in den graden Reihen eben so viel vorwiegend positive wie vorwiegend negative Elemente, nämlich von jeder Art etwa zwölf. Es ist überhaupt und allgemein leicht einzusehen, dass die Aufstellung der zwölf Reihen und die Eintheilung der Elemente in dieselben willkürlich ist. Der Vergleich mit der Tafel in § 61 zeigt, dass man vor oder hinter jeder beliebigen Gruppe die Trennungslinie ziehen kann und doch immer einander analog zusammengesetzte Reihen erhält, z. B.:

---

*) Nicht bestätigte Vermuthung.

	Li, *Be*, *B*, *C*, *N*, *O*, *F*	*Na*, *Mg*, *Al*, *Si*, *P*, *S*, *Cl*	etc.
oder	*Be*, *B*, *C*, *N*, *O*, *F*, *Na*	*Mg*, *Al*, *Si*, *P*, *S*, *Cl*, *K*	"
"	*B*, *C*, *N*, *O*, *F*, *Na*, *Mg*	*Al*, *Si*, *P*, *S*, *Cl*, *K*, *Ca*	"
"	*C*, *N*, *O*, *F*, *Na*, *Mg*, *Al*	*Si*, *P*, *S*, *Cl*, *K*, *Ca*, —	"
"	*N*, *O*, *F*, *Na*, *Mg*, *Al*, *Si*	*P*, *S*, *Cl*, *K*, *Ca*, —, *Ti*	"

u. s. w.

Jede Reihe enthält immer, wie man auch theilen mag, sowohl positive als negative, sowohl dehnbare als spröde, sowohl streng flüssige als leicht schmelzbare und flüchtige Elemente, wie das nach den früheren Erörterungen nicht anders sein kann.

§ 86.

Wir dürfen bei diesen Betrachtungen nie vergessen, dass uns das allgemeine Gesetz, welches die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Grösse des Atomgewichtes beherrscht, zur Zeit noch wenig bekannt ist. Manche der Gruppen, welche durch die systematische Zusammenstellung der Atomgewichte aus den Elementen gebildet werden, hätte man schwerlich jemals nach den Eigenschaften derselben als natürliche Familien zusammengestellt, wenn nicht die Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte zu dieser Gruppirung geführt hätten. Wem würde es eingefallen sein, Bor und Thallium, Sauerstoff und Chrom, oder Fluor und Mangan zu denselben Familien zu rechnen? Zu den Alkalimetallen hat man zwar manchmal das Silber gestellt; aber Kupfer und Gold wurden nicht dahin gezählt; ja, die Zusammengehörigkeit dieser Metalle selbst zum Silber war so zweifelhaft, dass noch in der ersten Ausgabe dieses Buches (1864, S. 138) die Gruppe *Cu*, *Ag*, *Au* nicht in die Reihe der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Gruppen eingereiht, sondern als etwas zweifelhaft an das Ende der Reihe gestellt wurde. Die Unsicherheit unserer Kenntnisse zeigt sich besonders auch darin, dass überall, wo man nach den Eigenschaften der Elemente und nicht nach den fest und sicher bestimmten Zahlenwerthen der Atomgewichte gruppirte, schwankende Ergebnisse erzielt wurden*).

Es ist wohl heute unzweifelhaft, dass die auf die Atomgewichtszahlen basirte Systematik der Elemente

*) Dies zeigen besonders die wiederholten Umstellungen der Elemente in Mendelejeff's verschiedenen, oben citirten Abhandlungen, sowie auch verschlungenen Linien auf Baumhauer's Spiraltafel.

die Grundlage einer künftigen vergleichenden Affinitäts-Lehre sein und bleiben wird; aber wir sind noch nicht so weit, dass wir diese Lehre deductiv aus einem oder wenigen allgemeinen Grundsätzen herleiten könnten. Wir müssen vielmehr inductiv und mit besonderer Vorsicht vorwärts schreiten und stets der Mahnung Bacon's eingedenk bleiben: „Gestit enim mens exsilire ad magis generalia, ut acquiescat, et post parvam moram fastidit experientiam."*) Wir haben hier zunächst die natürliche Neigung des Geistes, zu generalisiren, möglichst im Zaune zu halten und dürfen nur an der Hand der experimentellen Erfahrung auf diesem noch vielfach dunkelen Gebiete fortschreiten. Der Hypothesen werden wir dabei freilich sehr bedürfen; aber nur, wenn wir dieselben stets sorgfältig von den durch die Beobachtung gewonnenen Erfahrungen gesondert halten und uns durchaus hüten, Theorie und Beobachtungen zu verwechseln, werden wir die auf diesem reichen Felde zu erwartenden Früchte möglichst rein und unvermischt mit dem Unkraute des Irrthumes und der willkürlichen Deutung zu ernten hoffen dürfen. Es bedarf einer vielfach ganz neuen Forschung; alte Beobachtungen müssen geprüft und, wo nöthig, verbessert, zahlreiche neue angestellt werden. Viel Arbeit der Geister wie der Hände ist erforderlich; aber sie wird reichlich belohnt werden. Ihr Preis wird eine Systematik der anorganischen Chemie sein, welche den Vergleich mit dem schon so vorzüglich durchgearbeiteten Systeme der organischen Chemie nicht mehr wird zu scheuen brauchen.

---

*) Nov. Org. I. Aphor. XX.



Zweites Buch.

Statik der Atome.

VI. Combinationsformen der Atome; Typen.

§ 87.

Der Werth und die Bedeutung der beiden vorzugsweise zur rmittelung der Atomgewichte benutzten Hypothesen, der von vogadro und der von Dulong und Petit aufgestellten, wird rst vollständig ersichtlich, wenn man mit diesen Atomgewichten ie Zusammensetzung der chemischen Verbindungen darstellt. Was hon Laurent*) von den allein aus Avogadro's Hypothese hereleiteten Atomgewichten mit Recht behauptete, gilt in höherem laasse von den mit Hülfe beider Hypothesen ermittelten. Wenn an durch sie die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen usdrückt, „so erhält man diejenigen chemischen Formeln, welche ie grösste Einfachheit zeigen, die Analogien der Körper am besten ervortreten lassen, am besten mit den Regelmässigkeiten in den iedpunkten und mit dem Isomorphismus übereinstimmen, die Metaorphosen der Stoffe am einfachsten erklären lassen, kurz, vollständig allen Anforderungen der Chemiker Genüge leisten".

Besonders hat die Hypothese Avogadro's einen grossen Einluss auf die Entwickelung der chemischen Theorien geübt. Erst achdem sie angenommen und consequent durchgeführt worden, ind die wesentlichsten derjenigen Gesetze erkannt worden, nach welchen die Atome zu Verbindungen zusammentreten. Aus der Avogadro'schen Anschauung heraus haben sich die Anfänge einer allgemeinen chemischen Theorie entwickelt, welche die atomistische Constitution der Verbindungen und bereits manche ihrer Eigen-

*) Laurent, Méthode de chimie, p. 89.

schaften aus den den einzelnen Atomen inwohnenden eigenthümlichen, für die verschiedenen Elemente charakteristischen unveränderlichen Kräften und Eigenschaften zu erklären bestrebt ist. Die beginnende Entwickelung dieser Theorie ist der Anfang zu einer Lehre vom Gleichgewichte der Atome geworden, sie bezeichnet eine neue Epoche in der Geschichte der chemischen Statik.

Zur Darlegung dieser bis jetzt gewonnenen Anfänge einer Statik der Atome wollen wir uns jetzt wenden, nachdem wir im vorigen die Hülfsmittel betrachtet haben, welche zu einer in sich consequenten und den thatsächlichen Verhältnissen entsprechenden Bestimmung der Massen und Eigenschaften der Atome geführt haben. Die relativen Massen der Atome, die Atomgewichte, wie sie auf den angegebenen Wegen bestimmt wurden, bilden die Grundlage der Statik der Atome. Sie sind die unveränderlichen Grössen, die Constanten der Theorie.

§ 88.

Um nun die allgemeinen Gesetze zu erkennen, nach welchen diese Atome zu Verbindungen zusammentreten, ist es zunächst erforderlich, die Zusammensetzung je einer Molekel jeder Verbindung oder, was dasselbe sagt, die Zusammensetzung je eines solchen kleinsten Theilchens jeder Substanz kennen zu lernen, welches nicht weiter getheilt werden kann, ohne dass dadurch die Natur der Substanz eine andere wird. Die Grösse solcher mit dem Namen der Molekeln belegten Gruppen von Atomen mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, gelingt zunächst nur für gasförmige Verbindungen und zwar vermittelst der Hypothese Avogadro's, dass alle Gase in gleichen Räumen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, dass folglich das Molekulargewicht der Dichte proportional ist ($\mathfrak{M} = 28{,}87 \, . \, d;$ s. § 16).

Die Aufstellung eines aus Atomzeichen zusammengesetzten Ausdruckes für die Zusammensetzung der Molekel einer chemischen Verbindung ist durchaus nicht neu; sie ist so alt, wie die atomistische Hypothese selbst. Namentlich seit der Einführung der Berzelius'schen Atomzeichen, durch welche die unbequemeren Dalton'schen verdrängt wurden, ist sie ganz allgemein in Gebrauch gekommen. Aber diesen Ausdrücken für die Zusammensetzung, den Formeln der chemischen Verbindungen, ist nicht nur im Laufe der Zeiten, sondern auch oft gleichzeitig von verschiedenen

Chemikern eine sehr verschiedene Bedeutung beigelegt worden. Diese Wandlungen ihrer Definition sind nicht nur für die Geschichte der Chemie, sondern auch für die Geschichte des menschlichen Forschergeistes überhaupt interessant und lehrreich; sie liefern ein ausgezeichnetes Beispiel vom Streben dieses Geistes, der oft sich hohe Aufgaben stellt und eifrig an ihrer Lösung arbeitet, dann wieder an der Aufgabe fast verzweifelt, um zuletzt nach beharrlichen Anstrengungen dem erst so fern geglaubten Ziele sich bedeutend zu nähern.

Zwei grundverschiedene Anschauungen stehen sich seit Dalton's Zeit gegenüber; die eine erklärt nicht nur die Erkenntniss der Zusammensetzung der Molekeln aus Atomen für eine lösbare Aufgabe der Forschung, sondern auch die Ermittelung der Art und Weise, wie diese Atome zu einer Molekel verbunden sind; die andere hält die Forschung nach diesen Dingen für eitel und erfolglos und bedient sich der chemischen Formeln nur zum Ausdrucke der durch die Analyse gefundenen Massenverhältnisse der Bestandtheile der Verbindungen. Die Anhänger der ersten Auffassung beabsichtigen durch die Berzelius'schen Zeichen die wirklich existirenden Atome zu bezeichnen und durch die chemische Formel auszudrücken, wie viele dieser Atome zur Bildung der Molekel einer Verbindung zusammentreten; ihnen ist das Zeichen H der Ausdruck für eine reelle Grösse, für ein Atom Wasserstoff, O der für ein Atom Sauerstoff, und die Formel H_2O soll ausdrücken, dass ein Theilchen, eine Molekel Wasser aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atome Sauerstoff bestehe. Die vorsichtigen Gegner dieser kühneren Forschungsrichtung sind nach den neuesten Ergebnissen derselben fast ganz verstummt oder bekehrt. Sie bezweifelten oder bestritten die Möglichkeit, einen Einblick in die Constitution der Verbindungen zu gewinnen, und sahen in den chemischen Zeichen nicht Ausdrücke für die Atome, sondern nur für die empirischen stöchiometrischen Quantitäten. Es galt ihnen ziemlich gleich, ob man die Zusammensetzung des Wassers durch H_2O oder durch HO ausdrückte. Das empirische Ergebniss der Analyse, nach welcher das Wasser auf einen Gewichtstheil Wasserstoff 7,98 Theile Sauerstoff enthält, lässt sich durch beide Formeln gleich gut ausdrücken; nur muss man, um die erstere anwenden zu können, mit O eine Quantität Sauerstoff bezeichnen, welche $15{,}96$ d. i. $2 \times 7{,}98$ mal so gross ist als die durch H bezeichnete Quantität Wasserstoff, während die zweite Formel verlangt, dass man $H : O = 1 : 7{,}98$ setze.

Nicht immer standen sich beide Anschauungsweisen schroff gegenüber, auch haben zwischen ihnen stets vermittelnde Auffassungen den Gegensatz bald mehr, bald weniger gemildert. Am schärfsten zeigte sich dieser Gegensatz in dem fast zwei Jahrzehnde hindurch geführten Streite, aus welchem das gegenwärtig angenommene, in seiner Grundlage Gerhardt'sche System der organischen Chemie*) siegreich hervorging. Die Vertreter dieses Systemes haben die Avogadro'sche Hypothese zur vollen Geltung gebracht und damit für die neueren Forschungen über die Gesetze, welche die Verbindung der Atome zu Molekeln beherrschen und bestimmen, den Boden bereitet; und doch waren im Anfange gerade sie die erklärten Gegner der Behauptung, dass es uns möglich sei, die gegenseitigen Beziehungen der Atome in der Molekel zu erkennen. Erst nachdem sie durch diese ihre Negation die Autorität der bis dahin herrschenden Ansichten über diese Beziehungen gebrochen, begannen sie den bald rasch und glücklich geförderten Neubau auf den Trümmern des gestürzten Gebäudes. Damit aber vertauschten sie die Rollen; denn jetzt forschten sie nach den Gesetzen der Atomverkettung und veranlassten die Gegner des Gerhardt'schen Systemes und seiner weiteren Entwickelung, die neuen Lehren zu bekämpfen.

§ 89.

Es ist nur natürlich, dass bei einem solchen oft jähen Wechsel zwischen Angriff und Vertheidigung, Behauptung und Verneinung auch manche Unklarheit, mancher Widerspruch mit unterliefen, die zwar den Fortschritt nicht hinderten, jedoch verzögerten. Auch jetzt sind wir noch nicht ganz frei von ihnen, wie jedem leicht ersichtlich, der eine grössere Anzahl der in Lehrbüchern und theoretischen Abhandlungen gegebenen Definitionen mit einander vergleicht.

Nicht selten zeigt sich noch der alte Gegensatz zwischen einer chemischen Formel, die die Zusammensetzung eines wirklich existirenden Massentheilchens ausdrücken soll, und einer solchen,

---

*) Traité de chimie organique, par Ch. Gerhardt, Paris, 1853—56. Es ist ein eigenthümliches Spiel des Schicksals, dass dieses Buch, das mehr als irgend ein anderes zur Verdrängung der Berzelius'schen Systematik der organischen Chemie beigetragen hat, vom Verleger auf dem Umschlage als eine Fortsetzung der unvollendet gebliebenen letzten Auflage des Berzelius'schen Lehrbuches bezeichnet wurde.

welche nur die relativen Mengenverhältnisse der Bestandtheile einer stöchiometrischen Quantität anzugeben bestimmt ist. Dieser an und für sich unverfängliche Gegensatz findet sich wieder in der hie und da noch gebrauchten, aber nichts weniger als klaren und daher nachtheiligen Unterscheidung der sogenannten „chemischen“ von den „physikalischen“ Molekeln der Stoffe. In dem Bestreben, die Grösse der Theilchen, das Molekulargewicht, zu ermitteln, ging der eine Forscher von der Betrachtung dieser oder jener physikalischen Eigenschaften, der andere von dem chemischen Verhalten der Stoffe aus. Manchmal gelangte man auf beiden Wegen zu demselben Ergebniss, zu derselben Ansicht von der Grösse der Molekeln, manchmal zu sich widersprechenden Annahmen und Schlussfolgerungen über dieselbe. Es ist in manchen Fällen schwierig, mit Bestimmtheit anzugeben, welcher der auf verschiedenen Wegen erschlossenen Werthe des Molekulargewichtes der richtigere sein dürfte; das aber ist klar, dass nur einer von beiden, nicht beide zugleich richtig sein können. Denn nur zwei Dinge sind möglich: entweder besteht der betreffende Körper aus gesonderten Masseneinheiten oder Molekeln, und dann haben diese eine bestimmte Grösse, oder er besteht nicht aus solchen, sondern bildet ein continuirliches System von Atomen ohne von einander abgegrenzte Unterabtheilungen, und dann kann auch von Masse und Gewicht der Molekeln keine Rede sein. Setzt sich der Körper wirklich aus einzelnen, in sich geschlossenen Massentheilchen zusammen, so können diese identisch sein mit der kleinsten stöchiometrischen Quantität, die man durch eine chemische Formel ohne Bruchtheile von Atomen ausdrücken kann, oder sie sind ein rationales Vielfache dieser Quantität. Letztere verdient dann aber nicht den Namen eines Massentheilchens, einer „molecula“; denn sie ist nur ein Bruchtheil einer solchen. Sie in der in § 11, S. 27, besprochenen Art zu definiren als „die kleinste Menge Substanz, welche bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt,“ ist durchaus unzulässig; denn weniger als ein ganzes wirkliches Theilchen kann mit anderen nicht in Wechselwirkung treten.

So wird z. B. nach der Avogadro'schen Hypothese das Molekulargewicht des Anhydrides der arsenigen Säure, dessen Dampfdichte Mitscherlich zu 13,85 fand, durch die Formel $As_4O_6 = 395{,}4$ dargestellt; denn es ist $13{,}85 \,.\, 28{,}87 = 400$. In den Gleichungen, durch welche man die chemischen Umsetzungen darstellt, pflegt man sich aber sehr gewöhnlich der Hälfte dieses Molekulargewichtes, nämlich der durch die Formel As_2O_3 aus-

gedrückten Grösse zu bedienen. Es ist das durchaus zulässig, sobald man damit nicht den Anspruch verbindet, dass diese kleinste durch eine Formel auszudrückende stöchiometrische Quantität eine selbstständig existirende Masseneinheit, eine sogenannte „chemische Molekel" sei. Die Molekel kann nicht entweder nur „chemisch" oder nur „physikalisch" sein, sondern sie ist entweder beides zugleich, d. h. wirklich, oder keins von beiden, d. h. sie ist überhaupt nicht vorhanden. Ob unsere Vorstellung von ihr sich mit der Wirklichkeit deckt oder nicht, werden wir nie mit absoluter Sicherheit, sondern nur mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit ergründen; aber wir können uns nicht zwei sich gegenseitig ausschliessende Vorstellungen von ihr bilden, ohne zuzugestehen, dass mindestens eine von beiden unrichtig sein muss.

Alle bisherige Erfahrung hat nun aber gelehrt, dass das aus Avogadro's Hypothese gefolgerte Molekulargewicht auch dem chemischen wie dem physikalischen Verhalten der Stoffe vollkommen entspricht, so dass alle chemischen Umwandlungen derselben sich bei Annahme dieses Molekulargewichtes nicht nur gut, sondern meist besser und einfacher als bei jeder anderen Annahme darstellen lassen.

§ 90.

Da Avogadro's Regel nur auf gasförmige Stoffe anwendbar ist, so haben wir bis jetzt auch nur für diese einen festen Anhalt zur Bestimmung des Molekulargewichtes und zur Erforschung der Gesetze, nach welchen die Atome sich zu Molekeln gruppiren. Wir beschränken uns daher zunächst auf die Betrachtung gasförmiger Stoffe.

Wir behalten die oben definirte Einheit bei, setzen also die Masse einer Molekel des Wasserstoffgases $\mathfrak{H} = 2 = 2\,H$*),

*) Statt dieser Masseneinheit hat A. W. Hofmann (Introduction to modern chemistry, 1865, p. 131) die Masse von einem Liter Wasserstoffgas, gemessen bei 0° C. und 0m,76 Druck, zur Einheit vorgeschlagen, die er mit dem Namen Krith belegt. Die Annahme dieser Einheit ist aber nicht zu empfehlen, weil durch dieselbe der Anschein entsteht, als seien die Werthe der Molekulargewichte von unseren Einheiten für Maass und Gewicht abhängig, von denen sie selbstverständlich durchaus unabhängig sind, so lange wir die Massen der Molekeln nur relativ und nicht nach absolutem Maasse bestimmen können. Sollten wir später einmal wirklich dahin gelangen, ihr absolutes Gewicht genau zu bestimmen, so würden wir dazu einer ganz ausserordentlich viel kleineren

und drücken die Molekulargewichte aller übrigen Stoffe, wie sie sich aus Avogadro's Hypothese ergeben, durch die üblichen Zeichen für die die Molekel zusammensetzenden Atome aus. Wir schreiben also, um den technischen Ausdruck zu gebrauchen, Molekularformeln, deren jede diejenige Quantität jeder Substanz darstellt, welche im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie zwei Gewichtstheile Wasserstoffgas.

Um die einfachsten Fälle vor uns zu haben, stellen wir zunächst die Molekularformeln für alle diejenigen im Gaszustande bekannten Verbindungen auf, welche nur zwei verschiedene Elemente und von einem derselben in jeder Molekel nur ein einziges Atom enthalten.

Dieser Bedingung genügen die in nachstehender Tafel verzeichneten sechs Gruppen von Verbindungen. Spalte I giebt den Namen an, II die Formel, III das durch diese ausgedrückte Molekulargewicht 𝔐, d. i. die Summe aller in der Formel vorkommenden Atomgewichte; Spalte IV zeigt die aus dem Molekulargewichte nach der Gleichung $28{,}87 \cdot d = \mathfrak{M}$ berechnete, V die beobachtete Dichte, verglichen mit der atmosphärischen Luft als Einheit.

I	II	III 𝔐	IV *d* ber.	V *d* beob.
I.				
Fluorwasserstoff	H F	20,1	0,696*)	—
Chlorwasserstoff	H Cl	36,37	1,260	1,247
Bromwasserstoff	H Br	80,76	2,798	2,71
Jodwasserstoff	H J	127,53	4,417	4,443
Chlorjod	J Cl	161,9	5,61**)	—
Quecksilberchlorür	Hg Cl	235,2	8,130	8,35
Quecksilberbromür	Hg Br	279,6	9,685	10,14
Thalliumchlorür	Tl Cl	239,0	8,277	8,2

Einheit bedürfen, als das Hofmann'sche Krith ist. Letzteres hat zudem noch den Uebelstand, dass es mit der geographischen Breite variirt; denn der Druck einer Quecksilbersäule von 76 Centimetern ist um so grösser, je grösser die Intensität der Schwere an dem Orte der Beobachtung ist. Unter den Tropen enthält also ein Krith weniger Masse als in nördlichen oder südlichen Breiten.

*) mittelbar bestimmt; s. § 20 und § 23, Note *).

**) Die Richtigkeit dieser nicht unmittelbar bestimmten Zahl folgt aus Beobachtungen von P. Melikoff (Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 8, 490).

I	II	III M	IV d ber.	V d beob.
II.				
Wasser	$O H_2$	17,96	0,622	0,623
Unterchlorigsäureanhydrid	$O Cl_2$	86,70	3,003 *)	—
Schwefelwasserstoff	$S H_2$	33,98	1,177	1,191
Selenwasserstoff	$Se H_2$	80,9	2,802 *)	—
Tellurwasserstoff	Te H	128,3	4,444 *)	—
Kadmiumbromid	$Cd Br_2$	271,1	9,393	9,25
Bleichlorid	$Pb Cl_2$	277,1	9,601	9,5
Quecksilberchlorid	$Hg Cl_2$	270,5	9,372	9,8
Quecksilberbromid	$Hg Br_2$	359,3	12,45	12,16
Quecksilberjodid	$Hg J_2$	452,9	15,69	16,2
III.				
Fluorbor	$B F_3$	68,1	2,366	2,31
Chlorbor	$B Cl_3$	117,0	4,057	4,02
Brombor	$B Br_3$	250,2	8,664	8,78
Ammoniak	$N H_3$	17,01	0,589	0,597
Phosphorwasserstoff	$P H_3$	33,96	1,177	1,18
Chlorphosphor	$P Cl_3$	137,07	4,747	4,88
Arsenwasserstoff	$As H_3$	77,9	2,699	2,695
Chlorarsen	$As Cl_3$	181,0	6,270	6,30
Jodarsen	$As J_3$	454,5	15,75	16,1
Chlorantimon	$Sb Cl_3$	225,7	7,82	7,8
Chlorwismuth	$Bi Cl_3$	313,6	10,86	11,35
IV.				
Grubengas	$C H_4$	15,97	0,579	0,557
Chlorkohlenstoff	$C Cl_4$	153,45	5,315	5,33
Fluorsilicium	$Si Fl_4$	104,4	3,616	3,57
Chlorsilicium	$Si Cl_4$	169,5	5,872	5,94
Jodsilicium	$Si J_4$	534,1	18,50	19,1
Chlortitan	$Ti Cl_4$	189,5	6,566	6,84
Chlorvanadin	$V Cl_4$	192,7	6,676	6,69
Chlorzircon	$Zr Cl_4$	231,5	8,019	8,15
Chlorzinn	$Sn Cl_4$	258,9	8,966	9,20
V.				
Fluorphosphor	$P F_5$	126,3	4,38	—
Chlorniob	$Nb Cl_5$	270,8	9,383	9,4
Chlormolybdän	$Mo Cl_5$	272,4	9,426	9,46
Chlortantal	$Ta Cl_5$	358,8	12,43	12,9
Chlorwolfram	$W Cl_5$	360,9	12,48	12,7
VI.				
Chlorwolfram	$W Cl_6$	396,2	13,73	13,2

*) mittelbar bestimmt; s. § 20 und § 23, Note *).

Diese sechs Gruppen unterscheiden sich dadurch auf den ersten Blick von einander, dass mit dem einen Atome des einen Bestandtheiles in der ersten wieder ein einziges Atom des anderen, in der zweiten deren zwei, in der dritten deren drei, in der vierten vier, in der fünften fünf und endlich in der sechsten ihrer sechs vereinigt sind. Eine Vereinigung von mehr als sechs Atomen eines Elementes mit einem einzigen eines anderen ist bis jetzt in Verbindungen, welche nur zweierlei Bestandtheile enthalten, im gasförmigen Zustande nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

Ausser den vorstehend aufgeführten, ist von solchen Verbindungen zweier Elemente, welche von dem einen nur ein einziges Atom enthalten, die Dichte im Gaszustande und folglich die Molekulargrösse nur noch für folgende gemessen worden.

I	II	III 𝔐	IV *d* ber.	V *d* beob.
I.				
Kohlenoxyd	CO	27,93	0,968	0,968
Stickoxyd	NO	29,97	1,039	1,039
II.				
Untersalpetersäure	NO_2	45,93	1,591	1,59
Stickoxydul	ON_2	43,98	1,524	1,520
Schwefligsäureanhydrid	SO_2	63,90	2,214	2,247
Selenigsäureanhydrid	SeO_2	109,9	3,807	4,03
Unterchlorsäure	ClO_2	67,29	2,331	—
Kohlensäureanhydrid	CO_2	43,89	1,521	1,529
Schwefelkohlenstoff	CS_2	75,93	2,630	2,645
III.				
Schwefelsäureanhydrid	SO_3	79,86	2,766	3,01
IV.				
Osmiumsäureanhydrid	OsO_4	259,0	8,97	8,9

Aus Gründen, die später (§ 96) hervortreten werden, lassen wir diese einstweilen ausser Betracht und beschäftigen uns zunächst mit den in der ersten Tafel aufgeführten sechs Gruppen.

Diese sechs Gruppen umfassen die sechs einfachsten Combinationen von Atomen, von 1 und 1, 1 und 2, 1 und 3, 1 und 4, 1 und 5, 1 und 6. Die drei ersten dieser Combinationen bilden unter dem Namen von **Typen** die Grundlagen des **Gerhardt**'schen sogenannten **typischen Systemes**, wie er es in seinem oben er-

wähnten Lehrbuche dargestellt hat, des Systemes, dem das Lehrgebäude der Chemie wesentlich seine gegenwärtige Gestaltung verdankt. Gerhardt benennt diese drei Typen nach einzelnen ihrer Repräsentanten, den ersten den Typus der Salzsäure oder des Wasserstoffes (weil nach der Avogadro'schen Hypothese auch die Wasserstoffmolekel *HH* eine Combination von 1 : 1 darstellt), den zweiten den Typus des Wassers (auch wohl des Schwefelwasserstoffes), den dritten den des Ammoniaks. Kekulé hat 1857*) gezeigt, dass diesen Typen der vierte, die Combination 1 : 4 umfassende hinzugefügt werden muss, den man als Typus des Grubengases zu bezeichnen pflegt. Der fünfte, bis jetzt unbenannte, ist nothwendig geworden durch die späteren Untersuchungen über Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram, welche ergeben haben, dass die unzersetzt flüchtigen Chloride dieser Elemente fünf Atome Chlor in der Molekel enthalten, der sechste durch den von Roscoe**) geführten Nachweis, dass das Wolframhexachlorid im Gaszustande bestehen kann.

§ 91.

Die Aufstellung dieser Typen und die Classification aller chemischen Verbindungen nach denselben als Schablonen ist darum von so weitgreifendem Einflusse und so grosser Bedeutung geworden, weil sie der Ausdruck für gewisse reale und fundamentale Eigenschaften der Materie ist, welche mehr als alle anderen die Constitution der chemischen Verbindungen zu beherrschen und zu bestimmen scheinen. Der Versuch Gerhardt's war der Anfang zur Lösung der Aufgabe, von der Laurent sagte***): „établir une théorie des types, c'est établir une classification chimique basée sur le nombre, la nature, les fonctions et l'arrangement tant des atomes simples que des atomes composés". Aus dem Gerhardt'schen Systeme heraus haben sich in der That bereits die ersten Keime einer Statik der Atome entwickelt.

Schon ein flüchtiger Blick auf die sechs Gruppen von Verbindungen lehrt, dass manche Elemente nur in einer einzigen, andere in zweien und wieder andere in fast allen Typen vorkommen. Auffallend aber ist, dass die Elemente, welche in mehrfacher Zahl

*) S. 133 seiner Abhandlung: „Ueber die sogenannten gepaarten Ve[rbin]dungen und die Theorie der mehratomigen Radicale." Lieb. Ann. **104**, 1[...]

) Lieb. Ann. 1872, **162, 354.

***) Méthode de chimie, p. 358.

in diesen Verbindungen auftreten und durch ihre Anzahl den Typus bestimmen, fast überall die gleichen sind, nämlich in der ersten Tafel nur *H*, *F*, *Cl* , *Br* , *J* , in der zweiten noch *O* , *S* und *N*. Es scheint also nur diesen Elementen die Fähigkeit eigen zu sein, sich in grösserer Zahl mit einem einzigen Atome eines anderen Elementes zu verbinden. Die fünf erstgenannten, Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Jod haben ausserdem noch das eigenthümliche, dass sie, wenigstens so viel wir bis jetzt wissen, unter sich nur solche gasförmige Verbindungen eingehen, welche dem ersten Typus angehören. Auch die Elemente selbst, im sogenannten isolirten Zustande, fallen unter diesen Typus; denn ihre Molekeln bestehen, wie wir gesehen haben, aus je zwei Atomen:

$$HH\ ,\ ClCl\ ,\ BrBr\ ,\ JJ \text{ und wahrscheinlich } FF.$$

Bei chemischen Umsetzungen dieser Stoffe untereinander wird immer jede Molekel halbirt, und es entstehen nur wieder Verbindungen nach dem ersten Typus, z. B.:

$$\underset{\text{(1 Mol.)}}{\underset{\text{Wasserstoff}}{HH}} + \underset{\text{(1 Mol.)}}{\underset{\text{Chlor}}{ClCl}} = \underset{\text{(2 Mol.).}}{\underset{\text{Salzsäure}}{HCl + HCl}}$$

Die aus Chlor und Wasserstoff entstandene Salzsäure vermag kein Chlor oder Wasserstoffgas mehr aufzunehmen, sie übt auf dieselben keinerlei chemische Wirkung mehr aus. Dasselbe gilt von allen übrigen Verbindungen nach dem ersten Typus. In die Molekel derselben wird kein drittes Atom eines der genannten Elemente mehr aufgenommen, es sei denn, dass eines der zwei vorhandenen durch dasselbe ausgeschieden werde. Eine Vereinigung von drei oder mehr Atomen zu einer Molekel findet nie statt*).

Wir müssen daraus schliessen, dass, wenn ein Atom dieser Elemente mit einem anderen sich verbunden hat, es keines weiter mehr zu binden vermag, seine Verwandtschaft also durch diese Verbindung mit einem einzigen anderen Atome vollkommen gesättigt ist. Seine Sättigungscapacität erstreckt sich also nur auf ein einziges anderes Atom.

§ 92.

[illegible] sieht nun sofort, dass den Atomen derjenigen Elemente, [illegible]gen nach dem 2ten, 3ten, 4ten, 5ten, 6ten Typus

*) [illegible]sförmige Vereinigungen von mehr als zwei Atomen werden [illegible]en.

eingehen, die doppelte, resp. eine dreifach, vierfach, fünffach und sechsfach so grosse Sättigungscapacität zugeschrieben werden muss, wie den Atomen der eben besprochenen Art zukommt. In der That, ein Sauerstoffatom vermag doppelt soviel Wasserstoff zu binden, wie ein Chloratom, ein Atom Stickstoff die dreifache und ein Atom Kohlenstoff gar die vierfache Zahl. Ebenso bindet ein Sauerstoff- oder ein Quecksilberatom doppelt soviel Chlor, wie von einem Wasserstoffatome gebunden wird; dieses bindet nur ein, jene binden zwei Atome Chlor. Dagegen bindet ein Atom Bor, Phosphor oder Arsen drei, ein Atom Kohlenstoff oder Silicium u. s. w. vier, ein Atom Niob oder Molybdän fünf, ein Atom Wolfram sechs Chloratome. Mehr aber vermögen auch diese Elemente nicht zu fesseln. Die Verwandtschaftskraft, die Affinität ist erschöpft für Sauerstoff, Schwefel, Selen etc. durch die Vereinigung mit zwei Atomen der ersten Art, z. B. mit zwei Atomen Wasserstoff; für Stickstoff, Phosphor und die übrigen Elemente der dritten Gruppe erst durch die Verbindung mit drei, für Kohlenstoff, Kiesel etc. mit vier, für Niob, Tantal, Molybdän erst durch Verbindung mit fünf, und für Wolfram mit sechs Atomen der ersten Art. Es sind demnach für die sechs aufgestellten Typen die sechs Gruppen von Elementen charakteristisch; und umgekehrt unterscheiden sich diese sechs Gruppen von einander durch den Typus ihrer Verbindungen mit Atomen der ersten Art.

Indessen finden sich einige dieser Elemente in mehren Typen; das Quecksilber in I und II, Phosphor in III und V, Wolfram in V und VI. Es ist aber klar, dass das Sättigungsvermögen dieser Elemente nur aus den an dem anderen Bestandtheile reicheren Verbindungen erschlossen werden kann, da es in den übrigen nicht erschöpft ist. Es gehört also z. B. das Quecksilber, obschon es eine Verbindung *HgCl* bildet, nicht zu den Elementen, welche nur ein Atom Chlor zu binden vermögen, da es ja noch ein zweites Atom zu fesseln im Stande ist. Wir werden später, besonders im IX. Abschnitte, auf diese Verhältnisse zurückkommen.

§ 93.

Man unterschied anfangs die sechs Gruppen von Elementen gewöhnlich nach einer traditionellen, aber nicht sonderlich gut gewählten Bezeichnung, als „ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechsatomige“ oder „ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechsbasische“.

Erstere Ausdrücke sind ungeeignet, weil man nicht wohl von „einatomigen etc. Atomen“ reden kann*). Die Ausdrücke „einbasisch etc.“ erinnerten daran, dass die Lehre von der mehrfachen Sättigungscapacität aus den classischen Untersuchungen Liebig's über die mehrbasischen organischen Säuren ihren Ursprung herleitet**). Da wir aber gewohnt sind, unter basisch einen Gegensatz zu sauer (im chemischen Sinne) zu verstehen, so liess sich auch dieser Ausdruck nicht wohl auf die Atome anwenden. Das richtigste und strengste ist wohl, die Atome als solche mit 1-, 2-, 3-, 4-, 5- und 6fachem Sättigungsvermögen zu bezeichnen. Für viele Fälle bequem ist auch die Ausdrucksweise, nach welcher man die sechs Gruppen von Atomen als mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 „Verwandtschaftseinheiten“ begabt zu bezeichnen pflegt. Kürzer und sehr zweckmässig sind die von Erlenmeyer***) eingeführten Ausdrücke: „ein-, zwei-, drei-, vierwerthig u. s. w. Die von demselben Autor vorgeschlagene†) Bezeichnung: „ein-, zwei-,

---

*) Die Ausdrücke „einatomig“ etc. sind schon früh, aber in sehr verschiedener Bedeutung in Gebrauch gekommen. Ganz im Gegensatze zu deren späterem Sinne nannte Berzelius 1827 (Jahr.-Ber. No. 7, S. 89) „mehratomig“ diejenigen Elemente, welche, wie Fluor und Chlor, zu mehren Atomen mit einem einzigen Atome eines anderen Elementes in Verbindung treten. Sehr zweckmässig und treffend wurden dagegen die Ausdrücke „einatomig“, „zweiatomig“ u. s. w. von Gaudin de Saintes gebraucht, um die Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome anzugeben. Er nannte z. B. das Quecksilber im Dampfzustande ein „monatomes“ Gas (gaz monatomique), weil seine Molekel nur ein einziges Atom enthalte. (Note sur quelques propriétés des atomes, Bibl. univ., janv. et févr. 1833; Recherches sur la structure intime des corps inorganiques etc., Ann. chim. phys. 1833, **52**, 113; s. a. Amadeo Avogadro, Fisica dei corpi ponderabili, Torino 1837—41, **2**, 869). Auch Leop. Gmelin bezeichnet (Handb., 5. Aufl., **1**, 50) als ein-, zwei- und sechsatomig die Gase, welche in gleichen Räumen ein, zwei oder sechs Atome enthalten. In ganz demselben Sinne wie Gaudin de Saintes nimmt Clausius dieselben Ausdrücke zur Bezeichnung der Anzahl von Atomen, welche eine Molekel bilden. So ist z. B. der Sauerstoff nach Clausius zweiatomig, weil seine Molekel aus zwei Atomen besteht. (Clausius, Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff. Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. in Zürich, Bd. **8**; Pogg. Ann. 1864, **121**, 261.) In diesem und keinem anderen Sinne sollten die Ausdrücke „ein-, zwei-, dreiatomig“ u. s. w. oder wohlklingender ein-, zwei-, drei-atom“ u. s. w. fortan stets gebraucht werden. Ganz ungeeignet ist besonders ihre noch manchmal vorkommende Verwendung zur Angabe der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Hydroxylgruppen (s. unten Abschnitt VII).

) Lieb. Ann. 1838, **26, 113 ff.

***) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm., 1860, **3**, 540.

†) Daselbst 1862, **5**, 25 u. 26.

drei-, vier- und fünfaffin" wurde von Wislicenus*) in die etwas weniger harte, wenngleich auch noch hybride, halb griechische, halb lateinische Form: „monaffin, diaffin, triaffin, tetraffin" etc. gebracht, wofür, nach dem Urtheile toleranter Philologen, deren Rath ich erbeten, wohl auch „uni-, bi-, tri-, quadri-, quinquivalent" gebraucht werden kann**). Diese Ausdrücke wurden von A. W. Hofmann in seine Einleitung in die moderne Chemie***) aufgenommen und sind seitdem durch den allgemeinen Gebrauch als zweckmässig anerkannt worden†). In Anbetracht der Zweckmässigkeit und Kürze erscheint es auch zulässig, aus den Adjectiven „ein-, zweiwerthig" u. s. w. die Substantiva „Einwerthigkeit", „Zweiwerthigkeit" u. s. f. zu bilden; der daraus weiter hergeleitete Ausdruck: „Werthigkeit" der Elemente dürfte aber ziemlich überflüssig sein, da das einfache Wort „Werth" ohne die schleppenden Endsylben dasselbe auszudrücken vermag.

§ 94.

Um diese verschiedene Sättigungscapacität auch in den Formeln ersichtlich zu machen, hat Odling††) vorgeschlagen, eine derselben entsprechende Anzahl von Accenten über die Atomzeichen zu setzen. Mit diesen Accenten werden die für die vier ersten Typen gebräuchlichen Schemata:

$$\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H} \qquad \overset{\prime\prime}{O}\begin{cases}H\\H\end{cases} \qquad \overset{\prime\prime\prime}{N}\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \qquad \overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}$$

Wasserstofftypus, Wassertypus, Ammoniaktypus, Grubengastypus.

Die Benutzung dieser Accente, statt deren man auch wohl römische Ziffern über die Atomzeichen gesetzt hat, ist indessen nicht ganz allgemein geworden; es scheint in der That, dass dieselben entbehrt werden können, nachdem die Ansichten der Chemiker über die verschiedene Sättigungscapacität der Atome zu einer allseitigen Uebereinstimmung, wenigstens in den wesentlichsten Punkten, gelangt sind.

---

*) Lieb. Ann. 1863, **128**, 2 u. 3.

**) Diese Mod. Theor. 1. Aufl. 1864, S. 67.

***) Introduction to modern chemistry 1865, p. 169.

†) Demnach ist die von H. Wichelhaus (Lieb. Ann. 1868, **6.** Suppl.-Bd., 257) über den Ursprung dieser Bezeichnung gemachte Angabe nicht ganz richtig.

††) Chem. Soc. Quart. Journ. **7**, 1.

Die Accente können auch durch eine Art der Bezeichnung ersetzt werden, deren sich A. S. Couper*) bedient, indem er das Zeichen für jedes Atom durch eine Linie oder eine Reihe von Punkten mit dem Zeichen desjenigen verbindet, durch dessen Verwandtschaft es in der Verbindung fest gehalten wird; z. B.

$$H\text{--}H \qquad O{<}{}^{H}_{H} \qquad N{\lessdot}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} \qquad C{\lessdot}\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}$$

$$H\text{---}H \quad H\text{---}O\text{---}H \quad H\text{---}\underset{\vdots\atop H}{N}\text{---}H \quad H\text{---}\overset{H\atop\vdots}{\underset{\vdots\atop H}{C}}\text{---}H$$

Die Anzahl der bei einem Atomzeichen zusammenlaufenden Striche giebt dann unmittelbar die Sättigungscapacität des Atomes an.

§ 95.

Die Abhängigkeit des Typus der Verbindungen von der Natur der in ihnen enthaltenen Atome tritt noch deutlicher hervor, wenn man die chemischen Umsetzungen derselben betrachtet. Der Typus bleibt erhalten, so lange das denselben bestimmende Atom in der Verbindung bleibt; er geht verloren, sobald dieses austritt.

Aus dem Anhydride der unterchlorigen Säure (sogenannter wasserfreier unterchloriger Säure) und Wasserstoff entsteht Wasser und Salzsäure:

$$OCl_2 + HH + HH = OH_2 + HCl + HCl\,.$$

Das Sauerstoffatom erhält, vermöge seiner zweifachen Sättigungscapacität, den Typus der Verbindung *1 : 2;* die mit ihm vereint gewesenen Chloratome aber gehen in Verbindungen des Typus *1 : 1* über, weil sie nur einfache Sättigungscapacität besitzen.

Phosphorwasserstoff und Chlor geben Chlorphosphor und Salzsäure:

$$PH_3 + ClCl + ClCl + ClCl = PCl_3{}^{**)} + HCl + HCl + HCl\,.$$

Grubengas erfährt durch Chlor der Reihe nach die Umsetzungen:

$$\begin{aligned} CH_4 \;\; &+ ClCl = CH_3Cl \;+ HCl,\\ CH_3Cl &+ ClCl = CH_2Cl_2 + HCl,\\ CH_2Cl_2 &+ ClCl = CHCl_3 \;+ HCl,\\ CHCl_3 &+ ClCl = \;\; CCl_4 \;\; + HCl. \end{aligned}$$

*) On a New Chemical Theory. Phil. Mag. [4] 1858, **16**, 104, auch: Ann. chim. phys. [3] 1858, **53**, 469.

**) Bei Ueberschuss von Chlor entsteht aus PCl_3 die feste Verbindung PCl_5, die in §§ 30, 31, 32 besprochen wurde.

Auch in diesen Beispielen ist das Atom des Phosphors und das des Kohlenstoffs der Träger des Typus, und seine Gegenwart die Bedingung für dessen Erhaltung.

Da überhaupt jede Verbindung zerfällt, ihren Typus verliert, sobald das für diesen charakteristische Atom hinweggenommen wird, ohne durch ein solches von gleicher Sättigungscapacität ersetzt zu werden, so müssen wir annehmen, dass dieses Atom es ist, welches die Molekel zusammenhält, dass also z. B. jede Wassermolekel durch ihr Sauerstoffatom, jede Molekel Ammoniak durch ihr Atom Stickstoff, jede Molekel Grubengas durch ihr Kohlenstoffatom und endlich jede Molekel Molybdän- oder Wolframchlorid durch ihr Molybdän- oder Wolframatom zusammengehalten wird. *Die Atome, welche unter sich nur Verbindungen nach dem ersten, dem Wasserstofftypus, bilden, die Atome einfacher Sättigungscapacität, tragen also zum Zusammenhalt der Verbindungen anderer Typen direkt nichts bei;* ihre einfache Verwandtschaft ist gerade nothwendig und ausreichend, um sie an das dem Typus charakteristische Atom zu ketten. Sie scheinen nur einen indirekten Einfluss insofern manchmal auszuüben, als jedes von ihnen die Kraft, durch welche das mehrwerthige Atom die übrigen einwerthigen an sich kettet, unter Umständen vermehrt oder verringert, die Vereinigung mit den Atomen gewisser Elemente erleichtert, die mit anderen erschwert.

§ 96.

Bisher haben wir von den Verbindungen der Atome mehrfacher Sättigungscapacität nur die mit solchen einfachen Sättigungsvermögens betrachtet. Treten statt dieser mehrwerthige ein, so können die Verhältnisse sehr viel verwickelter werden. Oft aber geschieht auch hier die Umsetzung ausserordentlich einfach.

Durch Verbrennen von Grubengas mit Sauerstoff z. B. erhält man Kohlensäure und Wasser.

$$\overset{''''}{C}\overset{'}{H}\overset{'}{H}\overset{'}{H}\overset{'}{H} + \overset{''}{O}\overset{''}{O} + \overset{''}{O}\overset{''}{O} = \overset{''''}{C}\overset{''}{O}\overset{''}{O} + \overset{'}{H}\overset{'}{H}\overset{''}{O} + \overset{'}{H}\overset{'}{H}\overset{''}{O}.$$

Für die vier Wasserstoffatome treten also zwei Sauerstoffatome ein, deren Sättigungscapacität die gleiche ist. Andererseits wird in dem verbrauchten Sauerstoffe je ein Atom durch zwei Atome Wasserstoff vertreten. Die vier „Verwandtschaftseinheiten“ des Kohlenstoffs werden also jetzt durch zwei zweiwerthige Atome gesättigt, die zwei des Sauerstoffes in der entstandenen Kohlensäure

durch je zwei von den vieren des Kohlenstoffes, im Wasser durch die zwei einfachen Verwandtschaften zweier Wasserstoffatome.

Durch Verbrennen von Ammoniak entsteht Stickstoff und Wasser,

$$\text{aus } 2\ \overset{\prime\prime\prime}{N}H_3 \text{ wird } \overset{\prime\prime\prime}{N}\overset{\prime\prime\prime}{N} \text{ und } 3\ \overset{\prime\prime}{O}H_2.$$

Die drei Verwandtschaftseinheiten jedes Stickstoffatomes werden also jetzt, statt durch drei Wasserstoffatome, durch ein einziges Stickstoffatom befriedigt.

Wird aus Wasser, z. B. durch Elektrolyse, Sauerstoffgas abgeschieden, so entstehen

$$\text{aus } 2\ H_2\overset{\prime\prime}{O} \quad \overset{\prime\prime}{O}\overset{\prime\prime}{O} \text{ und } 2\ \overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}.$$

Hier tritt also an die Stelle von zwei einwerthigen H ein zweiwerthiges O.

Man kann demnach solche Verbindungen mehrwerthiger Atome ebenfalls auf die Grundtypen beziehen, indem man sie, was manchmal zweckmässig ist, als entstanden aus den ursprünglichen Formen dieser Typen betrachtet, in welchen die einwerthigen Atome durch mehrwerthige in der Art ersetzt sind, dass die Summe der Verwandtschaftseinheiten unverändert bleibt. In dieser Weise lassen sich einige der in der zweiten Tafel des § 90 aufgeführten Verbindungen betrachten, CO_2 und CS_2 als entstanden aus CH_4 durch Eintritt von je einem O oder S für zwei H.

Es geht hieraus aber auch hervor, dass Verbindungen, welche mehr als ein mehrwerthiges Atom enthalten, nicht nach der Anzahl ihrer Atome in die Typen eingereiht werden dürfen, dass wir also mit Recht die in der zweiten Tafel des § 90 zusammengestellten Verbindungen zunächst ausser Betracht gelassen haben.

Ein mehrwerthiges Atom kann aber auch mehre einwerthige vertreten, die nicht alle derselben, sondern verschiedenen Molekeln angehören. Dadurch werden dann diese Molekeln zu einer einzigen vereinigt.

Bei manchen Zersetzungen entsteht z. B. aus Salzsäure Wasser, indem das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird. Da das Chlor einwerthig, der Sauerstoff aber zweiwerthig ist, so werden dadurch zwei Molekeln zu einer einzigen verschmolzen; aus:

$$\frac{H\,Cl}{H\,Cl} \quad \text{wird} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

2 Molekeln Salzsäure 1 Molekel Wasser.

Ebenso wie das Chlor, kann auch der Wasserstoff durch ein mehrwerthiges Atom ersetzt werden, z. B. aus:

$$\frac{H\,Cl}{H\,Cl} \quad \text{wird} \quad Hg\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$$

2 Molekeln Salzsäure 1 Molekel Sublimat.

Man hat, von der Betrachtung dieser und ähnlicher Fälle aus gehend, den Wassertypus auch wohl dargestellt als den „verdoppelten" Typus der Salzsäure, in welchem das Chlor durch die entsprechende, „aequivalente" Menge Sauerstoff ersetzt sei u. s. f.

Manche Verbindungen, wie z. B. der Sublimat (Quecksilberchlorid), sind sogar, indem man mehr Rücksicht auf die rein chemischen Eigenschaften, als auf die Zahl und Sättigungscapacität der Atome nahm, wohl öfter auf den verdoppelten ersten, als auf den zweiten Typus bezogen worden.

Es ist ersichtlich, dass in ähnlicher Weise der dritte, vierte fünfte und sechste Typus aufgefasst werden können als der verdreifachte und vervierfachte erste u. s. w.

Die Vertretung einwerthiger Atome durch mehrwerthige geschieht manchmal nur theilweise, so dass Verbindungen entstehen, wie

$$\overset{''''}{C}\begin{cases} \overset{'}{Cl} \\ \overset{''}{O} \\ \overset{'}{Cl} \end{cases} \qquad \overset{''''}{C}\begin{cases} \overset{'''}{N} \\ \\ \overset{'}{H} \end{cases}$$

Davy's Phosgen, Blausäure.

Die allgemeine Regel dabei ist, dass stets so viel Atome, seien sie welcher Art sie wollen, in die Molekel eintreten, dass alle Verwandtschaften sich gegenseitig sättigen. Es folgt hieraus, da jede Verwandtschaft eine andere voraussetzt, durch welche sie gesättigt wird, dass die Summe aller Verwandtschaftseinheiten in der Molekel stets eine gerade Zahl sein muss.

§ 97.

Es kommen aber auch Fälle vor, und diese sind theoretisch sehr interessant, in denen die Verwandtschaften eines Atomes nicht vollständig gesättigt werden. Solche unvollständig gesättigte Verbindungen sind z. B. einige der in den beiden Tabellen des § 9[illegible] aufgeführten Verbindungen:

$$Cl{-}Hg{-}* \quad Br{-}Hg{-}* \qquad \overset{'''}{N}\Big\langle{}^{\overset{''}{O}}_{*} \qquad \overset{''''}{C}\Big\langle{}^{\overset{''}{O}}_{*}$$

Quecksilber-Chlorür und -Bromür, Stickoxyd und Kohlenoxyd.

Der irregulären Zusammenstellung dieser Stoffe entspricht d[illegible] aussergewöhnliche Leichtigkeit, mit welcher sie Verbindungen e[illegible]

gehen. Die freiwillige höhere Oxydation des Stickoxydes ist allgemein bekannt als die wesentliche Bedingung der Schwefelsäurefabrikation; ebenso das Vermögen des Kohlenoxydes sich direkt z. B. mit Chlor unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zu verbinden:

$$C{\overset{O}{\underset{*}{\lessgtr}}}\!\!-* + Cl\text{---}Cl = C{\overset{O}{\underset{Cl}{\lessgtr}}}\!\!-Cl$$

Kohlenoxyd, Chlor, Phosgen.

Wie das Kohlenoxyd und Stickoxyd verhält sich nun jede Combination von Atomen, deren Verwandtschaftskräfte nicht vollständig gesättigt sind. Eine solche zusammenhängende Atomgruppe wirkt daher häufig wie ein einfaches Atom, und zwar, je nachdem es bis zur vollständigen Sättigung seiner Affinitäten noch 1, 2, 3, 4 oder mehr einwerthige Atome erfordert, wie ein Atom mit ein-, zwei-, drei-, vier- oder mehrfachem Sättigungsvermögen.

Dieses Verhalten von Atomgruppen ward Veranlassung zu der schon von Lavoisier gemachten Annahme der „zusammengesetzten Radicale", welche die weitere Ausbildung des chemischen Lehrgebäudes so ausserordentlich gefördert hat, obwohl oder vielleicht auch weil sie so vielfach angefeindet und bekämpft worden ist. Diese „Radicale" sind später in etwas geändertem Sinne von Gerhardt „Reste" (residus), von Wislicenus „unvollständige Moleküle" genannt worden.

Dass diese unvollständig gesättigten Molekeln in der That isolirten einfachen Atomen ganz analog sich verhalten, ist beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse nicht mehr zu bezweifeln. Der Vergleichungspunkt liegt eben darin, dass beider Affinität nicht, oder doch nicht vollständig gesättigt ist, dass in beiden noch eine oder mehre „Verwandtschaftseinheiten" ungesättigt übrig sind. Jedes Atom oder Radical hat so lange die ausserordentlich grosse, den Status nascendi auszeichnende Verwandtschaftskraft, bis es sich mit einem anderen ebenso ungesättigten Atom oder Radical verbindet.

Begegnen sich z. B. zwei Atome Wasserstoff, so geben sie die als sogenannter „freier Wasserstoff" bekannte Verbindung:

$$H + H = H\frown H;$$

begegnen sich zwei Radicale „Methyl", so geben sie das „freie Methyl" oder „Dimethyl":

$$H\text{---}\overset{H}{\underset{H}{C}}\text{---}* \;+\; *\text{---}\overset{H}{\underset{H}{C}}\text{---}H = H\text{---}\overset{H}{\underset{H}{C}}\text{---}\overset{H}{\underset{H}{C}}\text{---}H$$

Gerade in diesem Verhalten ist es begründet, dass man nur so äusserst wenige dieser Radicale hat isolirt darstellen können. Offenbar war es demnach nicht gerechtfertigt, wenn man im Streite so weit gegangen ist, die Existenz dieser Radicale zu leugnen, weil sie nicht isolirt werden konnten. Die Isolirung gelingt nur bei solchen Radicalen, deren Verwandtschaften, unter gewissen Umständen wenigstens, verhältnissmässig schwach sind. Während man früher häufig geneigt war, nur solche Atomgruppen, welche sich isoliren und für sich darstellen liessen, als Radicale gelten zu lassen, könnte man jetzt viel eher die Nichtisolirbarkeit als charakteristisches Merkmal der Radicale aufstellen*).

§ 98.

Natürlich ist es nicht nothwendig, dass die sich vereinigenden Radicale gleicher Art seien. Ebenso z. B. wie ein Wasserstoffatom, H, kann sich auch das Radical Methyl, CH_3, mit dem Radicale Hydroxyl, OH vereinigen:

$$H\text{---}* \;+\; \left.\begin{matrix} * \\ H \end{matrix}\right\}O \;=\; \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O \text{ (Wasser)},$$

$$(CH_3)\text{---}* \;+\; \left.\begin{matrix} * \\ H \end{matrix}\right\}O \;=\; \left.\begin{matrix} (CH_3) \\ H \end{matrix}\right\}O \text{ (Holzgeist)}.$$

Indem man hier das zusammengesetzte Radical Methyl den einfachen Atome des Wasserstoffes analog ansieht, kann man sagen, der Holzgeist gehöre dem Wassertypus an, er entstehe aus

---

*) Noch heute gilt die classische Definition, welche 1838 Liebig von dem Begriffe eines zusammengesetzten Radicales gab. In seiner Abhandlung „Ueber Laurent's Theorien der organischen Verbindungen" (Lieb. Ann. **25**, 1 ff.) sagt er:

S. 3: „Wir nennen also Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht wechselnde „Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen „ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil 3) sich in seinen Verbin- „dungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten „lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern."

„Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammen- „gesetzten Radicales müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn wir „es in der That als ein Radical betrachten wollen."

Und ibid. S. 5: „Die organischen Radicale existiren für uns demnach in „den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung; über ihr wirkliches Bestehen „ist man aber ebenso wenig zweifelhaft, wie über das der Salpetersäure (d. i. „deren damals noch unbekanntes Anhydrid), obwohl uns dieser Körper ebenso „unbekannt ist, wie das Aethyl."

dem Wasser dadurch, dass in diesem die Hälfte des Wasserstoffes durch Methyl ersetzt werde.

Diese vereinfachende Betrachtungsweise hat sehr häufig Anwendung gefunden. Nur durch sie ist es möglich geworden, eine geordnete Uebersicht der zahlreich bekannten Verbindungen des Kohlenstoffes zu gewinnen.

Man umging sogar durch diese Betrachtungsweise anfangs vollständig, später noch häufig, die Aufstellung des ganzen vierten Typus, indem man dessen Hauptrepräsentanten, das Grubengas, durch die Annahme des Radicales Methyl in demselben, als Methylwasserstoff auf den einfacheren ersten Typus, den des Wasserstoffes bezog:

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right. = (CH_3)\ H\,.$$

In diesem Falle ist allerdings diese Art der Vereinfachung des Typus mehr Folge des Herkommens gewesen, als durch Zweckmässigkeit geboten und daher jetzt veraltet; in anderen Fällen leistet sie indess wesentliche Dienste, z. B. für die Betrachtung des Chlormethyles

$$(CH_3)\ Cl\,,$$

dessen chemisches Verhalten mittelst dieses Ausdrucks in der Regel sehr bequem und anschaulich sich darstellen lässt.

Man sieht aber sogleich, dass hier grosse Willkür möglich wird. So kann man z. B., wenn zwei Radicale Methyl (deren jedes noch eine ungesättigte Affinitätseinheit enthält) durch die Verbindung mit einem Sauerstoffatome zu einer geschlossenen Molekel zusammengezogen werden, die entstehende Verbindung (Methylaether) nach dem vorigen ebensowohl auf den Wassertypus beziehen:

$$\underset{\text{Methyl,}}{(CH_3)} + O + \underset{\text{Methyl,}}{(CH_3)} = \underset{\text{Methylaether,}}{\left.\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)\end{matrix}\right\}O}\,,$$

als sie für den verdoppelten Typus des Grubengases (Methylwasserstoff) erklären:

$$\underset{\text{Methyl,}}{\begin{matrix} & H & \\ & \vdots & \\ H\text{---} & C & \text{---}* \\ & \vdots & \\ & H & \end{matrix}} + O + \underset{\text{Methyl,}}{\begin{matrix} & H & \\ & \vdots & \\ *\text{---} & C & \text{---}H \\ & \vdots & \\ & H & \end{matrix}} = \underset{\text{Methylaether,}}{\begin{matrix} & H & & H & \\ & \vdots & & \vdots & \\ H\text{---} & C & \text{---}O\text{---} & C & \text{---}H \\ & \vdots & & \vdots & \\ & H & & H & \end{matrix}}$$

in welchem je ein Wasserstoffatom in jeder Molekel durch die aequivalente Sauerstoffmenge ersetzt, und durch die Untheilbarkeit

des bivalenten Sauerstoffatomes die beiden Molekeln zu
einzigen zusammengezogen seien.

Ganz dasselbe gilt z. B. vom Zinkmethyl, das man so
auf den zweiten Typus beziehen

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)\end{matrix}\right\}Zn\,,$$

als auch für den verdoppelten Typus des Grubengases

$$\begin{matrix} & H & & & H & \\ & \vdots & & & \vdots & \\ H\cdots & C & \cdots Zn\cdots & & C & \cdots H \\ & \vdots & & & \vdots & \\ & H & & & H & \end{matrix}$$

erklären oder endlich, indem man es mit dem Wasserstoffgase
dem Methylwasserstoffe (d. i. Grubengas in anderer Auffass
vergleicht:

$$\frac{H\;H}{H\;H}\qquad\frac{(CH_3)\;H}{(CH_3)\;H}\qquad\left.\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)\end{matrix}\right\}Zn$$

2 Molekeln Wasserstoff,	2 Mol. Methylwasserstoff,	1 Mol. Zinkmethyl,

auf den verdoppelten ersten Typus beziehen kann.

Letztere Beziehung ist für das Zinkmethyl sogar von
Vertretern der Typenlehre am häufigsten benutzt worden, für
Methylaether dagegen die Zurückführung auf den zweiten, d. i
Typus des Wassers.

§ 99.

Die Substitution der Radicale für Atome ermöglicht
Gerhardt*), alle näher bekannten organischen Verbindunge
die drei ersten Typen zu beziehen und damit eine einheitlic
grossem Geschick geordnete Eintheilung der organischen Chemi
bis dahin unerreichter Uebersichtlichkeit zu liefern. Indem er i

Haupt- und Nebentypen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}H\\F\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\quad\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\quad\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se\quad\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\quad\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P\quad\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As\quad\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Sb$$

*) Traité de Chimie organique, Paris 1853—56; besonders 4, 561

andere Atome oder organische Radicale für eines oder mehre Wasserstoffatome substituirte, erhielt er für zahlreiche anorganische wie organische Verbindungen Formeln, welche Analogien im Verhalten verschiedener Stoffe sehr deutlich als Folge von Analogien in der Zusammensetzung hervortreten liessen.

Ausser jenen einfachen Typen benutzte aber **Gerhardt** auch die doppelten, dreifachen etc. gleichen Typen:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix} \qquad \text{u. s. w.}$$

für Verbindungen, welche durch Substitution von mehrwerthigen Atomen oder Radicalen für Wasserstoffatome **mehrer** Molekeln entstehen oder entstanden gedacht werden können, z. B.:

Typus:			
$H_2\,Cl_2$	$CO\,,\,Cl_2$ Phosgen,	$SO_2\,,\,Cl_2$ Sulfurylchlorid,	
$H_3\,Cl_3$	$B\,,\,Cl_3$ Borchlorid,	$P\,,\,Cl_3$ Phosphorchlorür,	$PO\,,\,Cl_3$ Phosphoroxychlorid,
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Schwefelsäure,	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Oxalsäure,	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Weinsäure,
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ Borsäure,	$\left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}O_3$ Borsäureanhydrid,	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ Citronensäure,
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Dimethyloxamid,	$\left.\begin{matrix}(C_7H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ Hydrobenzamid,	$\left.\begin{matrix}H_2\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Harnstoff,
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ Citramid,	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\(C_6H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ Citranilid,	$\left.\begin{matrix}(CO)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ Cyanursäure.

Gerhardt machte keinen bestimmten Unterschied zwischen den als **typisch** hingestellten und den für diese substituirten Atomen, betrachtete vielmehr, je nach den Zersetzungen, die er darstellen, und den Analogien im Verhalten, die er hervorheben

wollte, bald die einen, bald die anderen Atome als typisch. E
schrieb z. B.:

$$\text{Cyansäure:} \quad \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}N$$

$$\text{Bittermandelöl:} \quad H\,,\, C_7H_5O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_7H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O \quad \text{u. dgl. m.}$$

Da viele Chemiker eine solche Wandelbarkeit der Formel
bedenklich fanden und daher für jeden Stoff nur bestimmte Atom
als typisch gelten liessen, so ist jener Zeit sehr viel Streit, un
zwar, nach unserer jetzigen Auffassung, neben nothwendigem auc
viel müssiger Streit über den Werth verschiedener Formeln geführ
worden. Je mehr Formeln aufgestellt wurden*), desto fester hie
jeder Autor an der seinen.

Da die Radicale, welche zum Zwecke der Zurückführun
aller Verbindungen auf wenige Typen angenommen werden musste
oft sehr gross wurden, so suchte sie Gerhardt zu vereinfache
indem er diejenigen Atomgruppen innerhalb der Radicale, welch
einen verhältnissmässig geringeren Einfluss auf das charakteristisch
Verhalten der Stoffe zu üben schienen, als „Paarlinge (copules)"
die aus solchen Gruppen zusammengesetzten Radicale als „gepaar
(conjugé)" bezeichnete, d. h. als einfachere Radicale, in welch
hinein andere zusammengesetzte für ein oder mehre Atome sub
stituirt seien. So z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C_2(Cl)_2HO \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C_2(Cl_3)O \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure, Bichloressigsäure, Trichloressigsäure,

oder:

$$\left.\begin{matrix} CO(CH_3) \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \qquad \left.\begin{matrix} SO_2(CH_3) \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure analog der methylschwefligen Säure**),

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C_7H_4(NO_2)O \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C_7H_3(NO_2)_2O \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Benzoësäure, Nitrobenzoësäure, Binitrobenzoësäure.

Diese in Gerhardt's je nach dem Zwecke der Darstellun
wandelbaren Formeln unschädliche Vorstellung der Paarung erhie
durch Berzelius und andere Forscher, welche sich ihrer bediente
eine übertrieben grosse Bedeutung und stiftete viel Verwirrung u

---

*) Ueber die jetzt vergessene Formelfluth vergl. Laurent, Méthode
chimie p. 27—29; Kekulé, Lehrb. 1, 58.

**) Traité de chimie organique, 4, 672.

Streit der Meinungen*). Durch wiederholte Substitutionen wurde die Zusammensetzung der Radicale immer verwickelter und die Vorstellungen besonders dadurch sonderbar, dass man vielfach mehr oder weniger bestimmt anzunehmen pflegte, die substituirten Radicale befänden sich innerhalb desjenigen, dessen Wasserstoffatome sie ersetzten. Wenn man diese Vorstellung auch nicht immer räumlich gedeutet wissen wollte, so machte man doch damit einen wesentlichen Unterschied zwischen dem substituirten und dem die Substitution erleidenden Radicale, während es offenbar willkürlich ist, ob man z. B. das aus Jodmethyl und Ammoniak nach der Gleichung

$$J\,CH_3 + NH_3 = JH + NH_2CH_3$$

entstehende Methylamin

$$H - \underset{\substack{|\\H}}{N} - * \;+\; * - \overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\H}}{C}} - H = H - \underset{\substack{|\\H}}{N} - \overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\H}}{C}} - H$$

betrachten will als

$$N\begin{cases}(CH_3)\\ H\\ H\end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases}(NH_2)\\ H\\ H\\ H\end{cases}$$

d. h. als Ammoniak, in dem ein Wasserstoffatom durch Methyl (CH_3) ersetzt sei, oder als Grubengas, in welchem ein solches durch Amid (NH_2) vertreten werde. Thatsächlich ersetzt jedes der beiden Radicale ein H in dem andern; beide Formeln sind daher gleichberechtigt. Man pflegt die erste zu bevorzugen, weil das Verhalten des Methylamins dem des Ammoniaks sehr viel ähnlicher ist als dem des Grubengases. Bei complicirter zusammengesetzten, z. B. den s. g. aromatischen Verbindungen wendet man dagegen sehr häufig die der zweiten Schablone analogen Formeln an.

Diese Gleichberechtigung der Radicale fand ihren Ausdruck in einer von Kekulé**) gegebenen wesentlichen Erweiterung der typischen Betrachtungsweise, nach welcher die bis dahin als gepaart betrachteten Verbindungen als Combinationen mehrer Typen, als „gemischte Typen" aufgefasst wurden, welche entstehen, wenn ein mehrwerthiges Atom oder Radical in zwei oder mehr Molekeln verschiedener Typen einen Theil der einwerthigen Atome ersetzt

*) S. Laurent, a. a. O., p. 249.

) Ueber die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale; Lieb. Ann. 1857, **104, 129—150.

und dadurch eine Vereinigung mehrer Molekeln zu einer einzigen bewirkt. Als solche gemischte Typen lassen sich z. B. betrachten:

Typus			
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\SO_2\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Cl\\SO_2\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$
	saures Sulfit,	Essigsäure,	s. g. Chlorschwefelsäure;
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2O_2\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$
	Carbaminsäure,	Oxaminsäure,	Glycocoll.

Diese Erweiterung der typischen Betrachtungsweise führte bald zu einer Auflösung der zu eng begrenzten Gerhardt'schen Typen. Dieselben sind der Entwickelung der Wissenschaft ausserordentlich förderlich gewesen. Sie konnten aber nur als Theile eines Gerüstes betrachtet werden, das man abbrach, nachdem der Aufbau des Systemes der organischen Chemie weit genug gediehen war, um seiner entbehren zu können. Die Beziehung der zahlreichen Verbindungen auf wenige Typen bot vielfachen Anlass, die einzelnen Fälle von allen Seiten zu beleuchten und zu betrachten, liess Analogien und Gegensätze hervortreten, und führte schliesslich zu einer allgemeinen Uebersicht über das merkwürdige Verhalten der chemischen Atome in ihren Verbindungen.

VII. Das Gesetz der Atomverkettung.

§ 100.

Die Gesetze, in welchen unsere gegenwärtigen Kenntnisse von den Wirkungen der Affinität Ausdruck finden, sind aus Speculationen der angegebenen Art hervorgegangen.

Diese Gesetze, welche uns jetzt durch ihre grosse Einfachheit überraschen, sind dadurch aufgefunden worden, dass man von den Radicalen wieder auf die Atome zurückging.

Die Nothwendigkeit, die Betrachtung bis auf diese auszudehnen, machte sich mit der fortschreitenden Entwickelung der Chemie mehr und mehr fühlbar. Sie scheint fast gleichzeitig von verschiedenen Chemikern mehr oder weniger klar empfunden worden zu sein. Der erste, der ihr bestimmten Ausdruck verlieh und in weitem Umfange Folge gab, war Kekulé in seiner oben (S. 219) angeführten, 1857 veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale", in der er einen Theil seiner Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen darlegte. Etwas später forderte auch Archibald S. Couper*) noch ausdrücklicher das Zurückgehen auf die Atome, indem er zugleich einige Eigenschaften der letzteren, besonders der Kohlenstoffatome, ausführlicher erörterte, die Kekulé nur angedeutet hatte.

Kekulé hat seither in verschiedenen Abhandlungen, besonders aber seit 1859 in seinem Lehrbuche der organischen Chemie, seine Ansichten ausführlicher entwickelt.

Durch das Zurückgehen auf die Atome wurde als das wichtige, wesentliche und bleibende Ergebniss aller früheren theoretischen Bestrebungen die Erkenntniss der eigenthümlichen Wirkung gewonnen,

---

*) a. d. § 94 a. O. Vergl. auch: Lieb. Ann. 1859, **110**, 46 u. 51.

durch welche die chemische Affinität der Atome den inneren Zusammenhang der Verbindungen erzeugt. Die einzelnen Atome, durch deren Zusammenlagerung eine chemische Verbindung entsteht, werden nicht, wie man früher anzunehmen pflegte, dadurch in dieser Verbindung erhalten, dass jedes von ihnen der Anziehung aller übrigen oder doch einer grösseren Anzahl derselben unterworfen wäre, und durch diese vielen Anziehungen an seiner Stelle gehalten würde; sondern diese Anziehung wirkt nur von Atom zu Atom; jedes haftet nur am nächstvorhergehenden, und an ihm hängt wieder das folgende, wie in der Kette Glied an Glied sich reihet. Kein Glied der Kette kann entfernt werden, ohne dass die ganze Kette zerreisst.

Als Glieder der Kette sind aber nicht alle Atome von gleichem Werthe. Die einwerthigen gleichen solchen Kettengliedern, welche nur mit einem einzigen Ringe oder Haken versehen sind und daher nur mit einem einzigen anderen Gliede verbunden werden können. Ist dieses zweite Atom wieder ein einwerthiges, so fehlt die Möglichkeit, ein drittes Glied hinzuzufügen. Ist aber das zweite Atom mehrwerthig, so wird von seinen Verwandtschaftseinheiten nur eine durch den Zusammenhang mit dem ersten Atome verbraucht; die übrigen können dienen, durch Aufnahme neuer Glieder die Kette weiter zu verlängern. Die Möglichkeit dieser Verlängerung hört auf, sobald als Endglied ein einwerthiges Atom eingefügt wird.

Es ist leicht ersichtlich, dass hierdurch eine ausserordentliche Mannichfaltigkeit der chemischen Verbindungen möglich wird; und in der That beruht die Existenz der unzähligen Verbindungen, insbesondere der des Kohlenstoffes, der sogenannten organischen Verbindungen, auf diesem eigenthümlichen Verhalten der Atome.

Es ergiebt sich aber auch sofort, dass diese Mannichfaltigkeit grösser werden kann für die vierwerthigen als für die dreiwerthigen, und für diese wiederum grösser als für die zweiwerthigen Atome.

§ 101.

Jedes zweiwerthige Atom verbraucht seine beiden Affinitäten zum Zusammenheften seiner beiden Nachbarn. Bildet sich also eine Kette aus lauter zweiwerthigen Atomen, so bleibt im günstigsten Falle nur an jedem Ende der Kette je eine Affinität übrig. Wird jede derselben durch ein einwerthiges Atom gesättigt, so ist die Kette abgeschlossen. Sie bildet eine einfache Reihe und enthält nur zwei einwerthige Atome, das Maximum, das eine

Verbindung aus zwei- und einwerthigen Atomen aufzunehmen vermag.

Es scheint aber auch die Zahl der zweiwerthigen in Verbinbindungen dieser Art eingehenden Atome niemals gross zu werden und sich sogar meist auf ein einziges zu beschränken, wie in den in § 90 unter II aufgeführten Stoffen.

So lange man den Schwefel nicht nur in seinen Verbindungen mit Wasserstoff und anderen positiven, sondern auch in denen mit negativeren Elementen als stets zweiwerthig betrachtete, konnte man etliche eine grössere Zahl zweiwerthiger Atome enthaltende Verbindungen aufführen, z. B.:

$$\overset{\prime}{Cl}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime\prime}{S}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime}{Cl} \qquad \overset{\prime}{Br}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime\prime}{S}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime}{Br}$$

Sulphurylchlorid Sulphurylbromid

und sogar eine mit sieben zweiwerthigen Atomen:

$$\overset{\prime}{Cl}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime\prime}{S}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime\prime}{S}-\overset{\prime\prime}{O}-\overset{\prime}{Cl},$$

Pyrosulphurylchlorid*).

Seit aber diese ältere Auffassung durch eine (im IX. Abschnitte zu besprechende) andere verdrängt wurde, nach welcher dem Sauerstoffe gegenüber Schwefel, Selen und Tellur für sechswerthig gelten, ist es zweifelhaft geworden, ob überhaupt so lange Ketten aus zweiwerthigen Elementen bestehen können.

Auch ohne Zutritt einwerthiger Atome können sich Molekeln aus zweiwerthigen bilden, indem diese ihre Affinitäten gegenseitig sättigen. Das einfachste Beispiel ist die Molekel des Sauerstoffes:

$$O=O.$$

Treten mehr als zwei zweiwerthige Atome zusammen, so entsteht entweder eine ringförmige**) Anordnung, oder eine ungesättigte Verbindung. So würde sich für das Ozon, wenn wir mit **Clausius*****), **Soret**†) u. A. in dessen Molekel drei Atome annehmen, eines der beiden Schemata:

*) Dass das Molekulargewicht der reinen Substanz wirklich $S_2O_5Cl_2$ sei, hat Konowaloff gezeigt (Compt. rend. 1882, **95**, 1284).

**) Es braucht wohl kaum erinnert zu werden, dass der Ausdruck „ringförmig" nicht nothwendig räumlich genommen werden muss; er bezeichnet nur, dass die den Zusammenhang der Molekel bewirkenden, von Atom zu Atom thätigen Anziehungen eine in sich zurücklaufende Reihe bilden.

***) Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoffe. Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. in Zürich, 1863, **8**, 345; auch Pogg. Ann. 1864, **121**, 250.

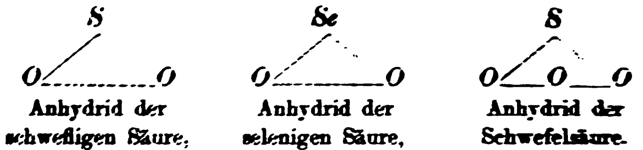
†) Recherches sur la densité de l'ozone, Compt. rend. 1865, **61**, 941; 1867, **64**, 904.

O

O——O   —O—O—O—

ringförmig   ungesättigt

ergeben. Bei der erwähnten früheren Ansicht über den Werth Schwefels und seiner Verwandten hatte man ferner für deren Ox die ringförmigen Schablonen:



welche sich von vorstehenden analogen Formeln der Acichlo dadurch unterscheiden, dass die Endglieder der Kette, statt du zwei einwerthige, durch ein zweiwerthiges Atom gesättigt u damit zusammen geschlossen erscheinen.

§ 102.

Treten auch drei- und vierwerthige*) Atome in die V bindung ein, so wird die Anzahl der zu einer Molekel vereinig Atome oft sehr gross. Mit der Zahl der mehrwerthigen At wächst auch die der einwerthigen, welche in die Molekel einge können. Jedes neu hinzutretende drei- oder vierwerthige A verbraucht eine seiner Verwandtschaftseinheiten zur Vereinig mit einem der schon vorhandenen Atome und sättigt dadurch e Affinität des letzteren. Der Zutritt jedes neuen Atomes neutrali also stets mindestens zwei Affinitätseinheiten. Da nun aber je dreiwerthige drei, und jedes vierwerthige vier neue Verwandtscha einheiten hinzubringt, so ist klar, dass die Zahl solcher Affinitä welche nicht nothwendig für den Zusammenhang der Molekel braucht werden, stetig wächst mit dem Hinzutreten drei- und v werthiger Atome. Diese Affinitäten aber können durch einwertl Atome gesättigt werden, ohne dass dadurch der Zusammenhang Molekel gefährdet würde.

§ 103.

Zwischen der Anzahl der einwerthigen Atome, welche m licher Weise in der Molekel irgend einer Verbindung enthal

*) Wir lassen die fünf- und sechswerthigen Atome hier meist au Betracht, weil wir von ihnen bis jetzt nur einige wenige gasförmige Ver dungen kennen.

sein können, und der der in derselben enthaltenen drei- und vierwerthigen Atome findet eine sehr einfache Beziehung statt, für die sich leicht ein allgemeiner Ausdruck angeben lässt.

Es ist ersichtlich, dass, wenn n die Anzahl aller in der Molekel enthaltenen mehrwerthigen Atome bezeichnet, zum Zusammenhalt derselben unter sich $2\,(n-1)$ Verwandtschaftseinheiten erfordert werden, d. i. zwei weniger als die doppelte Anzahl dieser Atome. Denn mindestens zwei Affinitäten werden durch die Vereinigung der beiden ersten Atome gesättigt, zwei andere beim Zutritt jedes neuen Atomes.

Ist nun n_2 die Anzahl der zwei-, n_3 der drei-, n_4 der vier-, n_5 der fünf- und n_6 der sechswerthigen Atome in einer Molekel der Verbindung, also

$$n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 = n$$

und ferner s die Summe ihrer Verwandtschaftseinheiten oder Sättigungscapacitäten, also:

$$2\,n_2 + 3\,n_3 + 4\,n_4 + 5\,n_5 + 6\,n_6 = s$$

so ist die Anzahl n_1 der einwerthigen Atome, welche möglicher Weise in der Verbindung enthalten sein können, bestimmt durch die Relation:

$$n_1 \leqq s - 2\,(n-1)$$

oder, durch Einsetzen der Werthe für s und n:

$$n_1 \leqq n_3 + 2\,n_4 + 3\,n_5 + 4\,n_6 + 2\,.$$

Die Anzahl n_1 der einwerthigen Atome ist also unabhängig von der der zweiwerthigen n_2. In jeder Verbindung, welcher Art sie sei, können immer wenigstens zwei einwerthige Atome enthalten sein; ausser diesen noch eins mehr für jedes eintretende dreiwerthige, und ferner zwei mehr für jedes vierwerthige Atom u. s. f.

§ 104.

Für eine Verbindung z. B. von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff von der Zusammensetzung:

$$C_x\,N_y\,O_z\,H_w$$

also für $n_1 = w,\ n_2 = z,\ n_3 = y,\ n_4 = x,\ n_5 = 0,\ n_6 = 0$,

ist die Anzahl der Wasserstoffatome gegeben durch die zu erfüllende Relation:

$$w \leqq 2\,x + y + 2\,.$$

Die an Wasserstoff reichste unter den möglichen Verbindungen enthält:

$$w = 2\,x + y + 2$$

Wasserstoffatome. Unter den Tausenden von Verbindungen des Kohlenstoffes kommt keine (im Gaszustande) vor, für welche diese Grenze überschritten würde.

Wohl aber kann die Anzahl der Wasserstoffatome geringer sein, als die obige Relation angiebt. Dieser Fall tritt ein, wenn die mehrwerthigen Atome mehr als $2\ (n-1)$ Affinitäten unter einander ausgleichen.

Ein Kohlenwasserstoff z. B., der drei Atome Kohlenstoff in der Molekel enthält, kann nicht mehr als

$$3 \times 4 - (2 \times 3 - 2) = 2 \times 3 + 2 = 8$$

Atome Wasserstoff enthalten; denn die Atomgruppe

```
     H  H  H
     |  |  |
  H--C--C--C--H
     |  |  |
     H  H  H
```

kann, ohne zu zerfallen, nicht mehr als die in ihr enthaltenen 8 Atome einfacher Sättigungscapacität aufnehmen. Sättigen aber zwei Kohlenstoffatome gegenseitig mehr als je eine ihrer Affinitäten, so muss in Folge dessen die Zahl der Wasserstoffatome um 2 abnehmen:

```
     H
     |
  H--C--C==C--H
     |  |  |
     H  H  H
```

Ebenso kann die Vereinigung von einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Stickstoff mit Wasserstoff die Combinationen geben

```
     H  H
     |  |
  H--C--N            H--C≡N
     |  |
     H  H
```

Methylamin, Blausäure.

In dem einen Falle sättigt das C-Atom nur eine, im anderen alle drei Affinitäten des Stickstoffes; im ersteren bleiben fünf, im anderen nur eine Affinität für den Wasserstoff übrig.

Möglich wäre auch noch eine bis jetzt unbekannte Zwischenstufe:

```
  H
  |
  C==N--H
  |
  H
```

in welcher drei Verwandtschaftseinheiten durch Wasserstoff gesättigt wären.

§ 105.

Man sieht, dass durch die gegenseitige Neutralisation der mehrwerthigen Atome die Anzahl der einwerthigen immer um 2, 4, 6 etc., also stets um eine gerade Zahl vermindert wird. Die Anzahl bleibt also immer gerade oder ungerade; je nachdem sie in der an einwerthigen Atomen reichsten Combination gerade oder ungerade ist.

Die für letztere geltende Relation

$$n_1 = n_3 + 2n_4 + 2 = n_3 + 2\,(n_4 + 1)$$

oder

$$n_1 - n_3 = 2\,(n_4 + 1)$$

sagt aber aus, dass die Differenz $n_1 - n_3$ und folglich auch die Summe $n_1 + n_3$ stets eine gerade Zahl sei. Es ist also n_1 gerade, wenn n_3 gerade ist, und umgekehrt.

Laurent*) nannte die drei- und einatomigen, damals noch nicht als solche unterschiedenen, Elemente „Dyadem", weil sie, alle zusammengerechnet, immer mit gerader Anzahl von Atomen, folglich paarweise auftreten (d. h. weil $n_1 + n_3$ stets gerade ist), im Gegensatze zu den in beliebiger Zahl auftretenden „Monaden", d. i. den zwei- und vierwerthigen Elementen.

§ 106.

In einer Atomgruppe, die als zusammengesetztes Radical fungiren soll, dürfen, wie sich aus dem vorigen leicht ergiebt, nicht alle Affinitäten der mehrwerthigen Atome gesättigt sein; es muss vielmehr die Relation gelten:

$$n_1 < n_3 + 2n_4 + 3n_5 + 4n_6 + 2$$

Die Differenz

$$(n_3 + 2n_4 + 3n_5 + 4n_6 + 2) - n_1$$

giebt an, wie viel Atome einfacher Sättigungscapacität das Radical im Maximum vertreten kann. Die Anzahl derselben aber kann sich verkleinern, und zwar stets um eine gerade Zahl, dadurch, dass zwei oder mehr Atome mehrfacher Sättigungscapacität ihre Affinitäten gegenseitig sättigen.

Das Radical $C_3\,H_3$ z. B. würde 5werthig sein; denn für $n_4 = 3$, $n_6 = n_5 = n_3 = 0$ und $n_1 = 3$ haben wir:

$$2\,.\,n_4 + 2 - n_1 = 2\,.\,3 + 2 - 3 = 5.$$

Durch Verbindung der C-Atome unter sich kann aber das Radical 3- und 1werthig werden:

*) Méth. de chimie p. 58.

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & * & * & & \\ & & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ H & \cdots & C & \cdots C \cdots & C & \cdots & H \\ & & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ & & * & * & * & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccc} & & H & * & * & & \\ & & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ H & \cdots & C & \equiv C \cdots & C & \cdots & H \\ & & & & \vdots & & \\ & & & & * & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccc} & & H & & * & & \\ & & \vdots & & \vdots & & \\ H & \cdots & C & \equiv C \equiv & C & \cdots & H \end{array}$$

5werthig, 3werthig, 1werthig.

Ebenso kann das Radical $C_3 H_4$ 4-, 2-, oder 0-werthig sein, je nachdem die drei Kohlenstoffatome zur Verbindung unter sich 4, 6 oder 8 ihrer 12 Verwandtschaftseinheiten aufwenden.

§ 107.

Durch eine solche vielfache Vereinigung mehrwerthiger Atome unter sich kann der Bau einer Molekel sehr verwickelt werden. Nur im einfachsten Falle ist die Kette der Atome linear; wird aber in ein drei- oder vierfaches Glied derselben ein anderes mehrfaches Glied gehängt, so vermag sich an dieses eine neue Kette zu reihen. Verbindet sich ein schon mit zwei anderen verbundenes, also innerhalb der Kette liegendes drei- oder vierwerthiges Atom mit noch einem dritten mehrwerthigen Atome, so können sich an dieses wieder andere reihen. So entsteht eine aus mehren linearen zusammengesetzte, verästelte Kette von Atomen. Die Aeste derselben können sich in derselben Weise weiter verzweigen, auch die Zweige sich unter einander durch Zwischenglieder zu ringförmigen oder netzartigen Gebilden vereinigen, so dass äusserst verwickelte Verhältnisse entstehen, die schwierig zu enträthseln sind*).

Wahrscheinlich haben die so sehr beständigen, an Kohlenstoff reichen Radicale der sogenannten aromatischen (Benzoë-, Naphthalin-, Anthracen-) Reihen eine durch ringförmige Verbindungen der Kohlenstoffatome unter sich charakterisirte Constitution. Auch die organischen Verbindungen der höchsten Ordnungen, die Stoffe, welche die wesentlichsten Träger des Lebens der Pflanzen und Thiere sind, haben aller Wahrscheinlichkeit nach einen mit einer vielgliedrigen, vielfach verzweigten Kette vergleichbaren Bau, während bei den einfacheren Verbindungen die Ordnung der Atome meistens in einer linearen oder wenig verästelten Kette ihren bildlichen Ausdruck findet.

Doch auch unter den einfacher constituirten Verbindungen kommen nicht selten verästelte Atomketten vor. So z. B. bilden im Triaethylamin

*) Die Möglichkeit dieser Art von Verbindungen ist zuerst von Couper (a. a. O.) dargelegt worden.

$$N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} \quad \text{oder} \quad N \begin{cases} CH_2 - CH_3 \\ CH_2 - CH_3 \\ CH_2 - CH_3 \end{cases}$$

die drei Radicale Aethyl eben so viele lineare Ketten, die in dem einen Stickstoffatome als Knotenpunkt zusammenlaufen.

§ 108.

Fragen wir nun nach einer Erklärung des merkwürdigen Verhältnisses, dass gewisse Atome nur ein einziges anderes Atom zu binden vermögen, andre 2, andre 3, und noch andre 4, 5 oder 6, dass aber, wenn sie sich mit diesen vereinigt haben, eine Vereinigung mit neu hinzutretenden nicht mehr möglich ist, so finden wir uns noch ziemlich vor derselben Thür, an welche die Chemie seit hundert Jahren pocht. Die Frage ist nur eine andre, schärfer ausgeprägte Form der Frage, warum sättigt ein Molekulargewicht Salpetersäure nur ein und nicht, wie z. B. die Schwefelsäure 2 oder die Phosphorsäure 3 Aequivalente Kali? Der Ausdruck „Sättigung" ist eben nur ein Wort für einen fehlenden Begriff, für eine fehlende klare Vorstellung.

Indessen lässt sich doch soviel sagen, dass diese begrenzte Affinitätswirkung der Atome entweder dadurch bedingt ist, dass das oder die hinzugetretenen Atome den Raum, in welchem die Verwandtschaft thätig ist, also die Wirkungssphäre, derartig erfüllen, dass neue Atome nicht mehr hinzutreten können, oder dadurch, dass die Atome durch die Verbindung die Eigenschaft verlieren, vermöge welcher sie Verbindungen eingehen.

Die erstere Erklärung würde die Annahme erfordern, dass neben jedem Atom einfacher Sättigungscapacität sich nur eine einzige Stelle im Raume befinde, in welcher ein hinzutretendes Atom im stabilen Gleichgewichte festgehalten werde. Bei einem 2werthigen Atome würde es 2, bei einem 3werthigen 3, bei einem 4werthigen 4, bei einem 5werthigen 5 und bei einem 6werthigen 6 solcher Orte im Raume geben. Die sechs Arten von Atomen aber müssten so beschaffen sein, dass ein einwerthiges nur einen solchen Ort erfüllen, ein 2werthiges sich über 2 solcher Orte, ein 3werthiges über 3 u. s. w. ausdehnen würde*). Es ist

*) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Atome sich an diesen Orten nicht in Ruhe befinden können, vielmehr lebhafte Bewegungen um dieselben als Gleichgewichtslagen ausführen wer-

klar, dass nach dieser Vorstellung die Kraft, mit welcher sich die zwei Atome gegenseitig anziehen, ihren mathematischen Ausdruck in einer Function fände, welche nicht nur von dem Abstande der beiden Atome, sondern auch von den relativen, auf gewisse innerhalb jedes Atomes feste Richtungen oder Axen der Atome bezüglichen Coordinaten abhängen würde, und für gewisse Werthe dieser Coordinaten ein Maximum erreichte*).

Die zweite Erklärung, nach welcher die Atome durch die Verbindung mit anderen so verändert würden, dass ihre Anziehungskraft sich etwa so wie die Kraft eines belasteten Magneten erschöpfte, würde in ihren Grundlagen der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie ähneln. Es scheint vor der Hand schwierig, die unhaltbaren Annahmen der letzteren durch bessere zu ersetzen. Dass hier den elektrischen verwandte Erscheinungen stattfinden, ist nicht unwahrscheinlich; aber wir sind in der Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen bis jetzt kaum über die schon 1806 von H. Davy**) geäusserte Ansicht hinausgekommen, dass beide verschiedene Erscheinungen seien, aber erzeugt durch dieselbe Ursache, welche in dem einen Falle auf endliche Massen, in dem anderen auf deren kleinste Theilchen wirke.

§ 109.

Nachdem, wenn auch nur empirisch, das allgemeine Gesetz für die Vereinigung der Atome zu Verbindungen aufgefunden, dass

---

den. Diese Bewegungen können schwingend oder rotirend etc. gedacht werden. Wo ein Atom zwei oder mehr solcher Orte einnimmt, kann man sich denken, dass es zwischen denselben oscillire oder dieselben rotirend durchlaufe.

*) Auf eine Function, welche diesen Bedingungen genügt, kommt man z. B. durch die Annahme von innerhalb der Atome in bestimmter Art vertheilten positiven und negativen elektrischen Massen, welche sich nach einem mit der Entfernung rasch abnehmenden Gesetze anziehen, resp. abstossen. Es lässt sich eine solche Vertheilung fingiren, dass die beiden Atome nur in einer bestimmten relativen Lage sich in Ruhe befinden würden, bei grösserer Entfernung Anziehung, bei grösserer Annäherung Abstossung, und endlich bei seitlicher Verschiebung ebenfalls ein Zurückführen in die Gleichgewichtslage eintreten würde. Indessen ist mit Hypothesen dieser Art wenig gewonnen, zumal wir über das Wesen der Elektricität selbst noch vollständig im Dunkeln sind.

**) In einer den 2. November 1806 vor der Royal Society gelesenen Abhandlung. S. a. Berzelius, Jahresber. Nr. 7 (für 1826), S. 19 ff.; ferner Davy's Elem. of chem. phil., Ausg. von 1812, p. 165; Coll. Works 1840, 4, 120: „They are conceived, on the contrary, to be distinct phaenomena, but produced by the same power, acting in one case on masses, in the other on particles."

Gesetz der kettenförmigen Aneinanderreihung, ist es die Aufgabe der Wissenschaft, für jede Verbindung die Ordnung und Reihenfolge der Atome anzugeben, oder, wie man sich auszudrücken pflegt, die rationelle Formel für die Verbindung zu suchen.

Die Forschung nach dieser ist älter als die Erkenntniss des Gesetzes der Atomverkettung, das erst eine Frucht jener mühevollen, so oft für eitel und vergeblich erklärten Forschung ist; aber diese hat durch jenes Gesetz ein schärfer bestimmtes, klar vorgezeichnetes Ziel erhalten, dem die rastlose Arbeit zahlreicher Forscher die Wissenschaft mit raschen Schritten entgegenführt.

Die schärfere Fassung der Aufgabe, zu welcher die Erkenntniss der Atomverkettung geführt hat, veranlasste den Vorschlag einer neuen Ausdrucksweise für die neue Form der zu lösenden Aufgabe. Für die Art und Weise, wie man sich die Atome zu einer Verbindung vereinigt dachte, sind im Laufe der Zeit verschiedene Ausdrucksweisen in Gebrauch gekommen. Schon Berzelius, der Urheber unserer jetzigen chemischen Zeichensprache, unterschied empirische und rationelle Formeln für die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen. Erstere geben die Zusammensetzung nur nach dem stöchiometrischen Verhältnisse der Bestandtheile, letztere dagegen auch die Art und Weise an, in welcher man sich diese Bestandtheile verbunden denkt. Mit einem etwas ungenauen Ausdrucke spricht man wohl auch von einer rationellen Zusammensetzung einer Verbindung, womit eigentlich der rationelle Ausdruck der Zusammensetzung gemeint ist. Je nachdem man mehr oder weniger Gewicht auf räumliche Vorstellungen legte, hat man sich auch der Ausdrücke „Lagerung“ oder „Stellung der Atome“, „Anordnung der Atome“ (arrangement des atomes) oder aber des allgemeiner gefassten Ausdruckes „chemische Constitution“ der Verbindungen bedient. Für alle diese Ausdrücke nun hat nach der Erkenntniss der kettenförmigen Bindung der Atome Butlerow*) den neuen Ausdruck „chemische Structur“ in Vorschlag gebracht, der neben jenen ebenfalls in Gebrauch gekommen ist. Nothwendig war diese Neuerung indessen nicht, da man auch mit dem Worte „Constitution“ denselben Sinn verbinden kann und wirklich verbindet, den Butlerow mit „Structur“ bezeichnet. Will man besonderen Nachdruck darauf legen, dass wir heute von der Art des Zusammen-

*) Zeitschr. f. Chem. Pharm. 1861. 553; s. a. A. Butlerow, Lehrb. der org. Chemie, Leipzig 1868, S. 36.

haftens der Atome eine andere Vorstellung als früher haben,
muss in dem zu wählenden Ausdrucke offenbar der wesentlich
Unterschied zwischen der heutigen und der älteren Anschauu
angedeutet sein. Dieser wesentlichste Unterschied liegt aber, w
schon 1864 in der ersten Ausgabe dieser Schrift S. 79 betc
wurde, in der Annahme der kettenförmigen Aneinande
reihung der Atome; diese Annahme aber findet ihren klarst
und schärfsten Ausdruck, wenn man die Constitution oder Struct
als „Atomverkettung" bezeichnet. Eine unbedingte Nöthigu
aber zur Annahme oder Bevorzugung des einen oder anderen A
druckes ist nicht vorhanden, noch weniger aber Anlass zu so l
hafter Polemik, wie sie mehrfach wirklich über diese Ansdrüc
geführt worden ist. Dieselben werden im folgenden als mehr o
weniger synonym gebraucht werden.

§ 110.

Welcher Ausdrucksweise man sich auch bedienen mag,
der Sache ist ein ausserordentlicher Fortschritt unverkennbar,
heute das allgemeine Streben auf die Erforschung von Verhältniss
gerichtet ist, die früher zwar nicht bei allen, aber doch bei viel
Chemikern für ewig unerforschlich galten oder doch dafür a
gegeben wurden. Heute halten wir ihre Erforschung zwar
schwierig; aber wir haben in den bereits gewonnenen Erfolg
zahlreiche Beweise, dass sie nicht nur möglich ist, sondern au
eine ausserordentlich dankbare Aufgabe für den menschlich
Forschergeist bildet.

In der Lösung dieser Aufgabe sind wir über den Anfang n
nicht hinaus, unsere Hülfsmittel sind noch nicht genügend e
wickelt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Gesetz der Ato
verkettung, wie wir es heute kennen, nur ein speciel
Fall des allgemeinen Gesetzes ist, das die Vereinigu
der Atome bestimmt. Es gilt zunächst nur für g
förmige Verbindungen, aus deren Molekulargewicht u
Zusammensetzung es hergeleitet ist, nachweislich
dessen auch für viele Verbindungen, welche in den G
zustand überzugehen nicht fähig sind.

Besonders scheint es ganz allgemein und ohne Rücksicht
den Aggregatzustand für die mannichfaltigen, unzählbaren V
bindungen des Kohlenstoffes zu gelten, deren Constitution zu
forschen eine Aufgabe von ganz ausserordentlichem Umfange u
grosser Schwierigkeit bildet. In dem gegenwärtigen Stadium ih

Entwickelung richtet daher die traditionell sogenannte organische Chemie, d. i. die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, ihre Forschung nicht mehr so sehr auf die Entdeckung neuer als auf die Enträthselung des inneren Gefüges schon bekannter Verbindungen. Diese Wissenschaft, welche im Anfange unseres Jahrhunderts die Zusammensetzung kaum einer einzigen organischen Verbindung mit Sicherheit anzugeben vermochte, hat seitdem sich nicht nur das ungeheuere von der Natur gebotene Material unterworfen, sondern aus demselben stets neues erzeugt, um auch über dieses ihre Herrschaft auszudehnen. Aber neben der Ausdehnung ihres Reiches ging, wenn auch nicht stets im gleichen Schritte, die Durchforschung und Ordnung der eroberten Gebiete rasch vorwärts, die jetzt noch weit mehr, als es seither der Fall war, zur Hauptaufgabe der Wissenschaft geworden ist. Diese Durchforschung ist gegenwärtig vorzugsweise auf die Erkenntniss der Ordnung der Atome in den Molekeln gerichtet; sie untersucht nur nebenbei und als Hülfsmittel für jene die Ursachen, welche die Atome zwingen, diese Ordnung einzunehmen, zu verändern oder zu verlassen. Die Chemie arbeitet an einer Lehre vom Gleichgewicht, einer Statik der Atome, an welche sich die Lehre von den Bewegungen derselben, die Dynamik der Atome, anzuschliessen begonnen hat.

§ 111.

Die Ermittelung der Art und Weise, wie in einer bestimmten Verbindung die Atome mit einander zu einer Molekel verbunden sind, setzt zunächst voraus die Kenntniss

1) des Molekulargewichtes,
2) der Zahl und Art der in die Zusammensetzung der Molekel eingehenden Atome und
3) des chemischen Werthes oder des Sättigungsvermögens dieser Atome.

Von diesen Grössen ist das Molekulargewicht nach der Regel von Avogadro zu bestimmen; die Anzahl und Natur der zu einer Molekel vereinigten Atome ergiebt sich dann aus der chemischen Analyse oder Synthese der Verbindung. Der chemische Werth ist für jedes Element aus der Zusammensetzung seiner möglichst einfachen Verbindungen zu erschliessen. Früher nahm man denselben allgemein so an, wie er sich aus den in § 90 aufgeführten Verbindungen ergiebt. Gegen die allgemeine Anwendbarkeit des

so ermittelten Sättigungsvermögens der Atome sind indessen gewichtige Gründe geltend gemacht worden, die im IX. Abschnitte betrachtet werden sollen. Vor der Hand nehmen wir an, dass der chemische Werth sämmtlicher in Betracht kommender Elemente bekannt sei.

Ist nur die Zusammensetzung, nicht das Molekulargewicht bekannt, so wird dieses manchmal hypothetisch nach diesem oder jenem Wahrscheinlichkeitsgrunde angenommen, indem man eine der durch Formeln ausdrückbaren stöchiometrischen Quantitäten als Molekulargewicht ansieht. Natürlich stehen und fallen dann alle weiteren Schlüsse mit der Richtigkeit dieser Annahme, auf welche sie gegründet werden. Wir gehen hier zunächst von der Voraussetzung aus, dass nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch das Molekulargewicht bekannt und gegeben sei.

Die Atomverkettung wird in der Regel um so leichter erkannt, je geringer die Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome ist, und je weniger verschiedenen Elementen dieselben angehören. Die Schwierigkeit wächst im allgemeinen mit der Zunahme der mehrwerthigen Atome, weil diese mehrfache Verkettungen erzeugen können. Eine relative Zunahme einwerthiger Elemente pflegt dagegen die Aufgabe zu erleichtern, weil durch dieselbe die Möglichkeit von mehrfachen, ring- und netzförmigen Verbindungen oder von ungesättigten Verwandtschaften beschränkt oder ganz aufgehoben wird.

Ist für eine Verbindung das Molekulargewicht und die Zahl und Art der die Molekel zusammensetzenden Atome gegeben, so ist die erste zu lösende Aufgabe die Ermittelung aller möglichen Combinationsformen, welche diese Atome, ihrer Natur und Zahl nach, bilden können. Diese erste Aufgabe ist eine rein mathematische, durch die Methoden der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung zu lösende. Führt die Beantwortung dieser Frage auf mehre mögliche Combinationsformen, so erscheint die Existenz von mehren aus denselben Bestandtheilen, aber in verschiedener Ordnung zusammengesetzten Verbindungen möglich. Die Erfahrung hat nun, in Uebereinstimmung mit diesem Ergebniss der Theorie, in der That schon vor geraumer Zeit gelehrt, dass wirklich sehr häufig Verbindungen von ganz gleicher Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften vorkommen, die wir als einander „isomer" bezeichnen. Haben solche isomere Verbindungen gleiches Molekulargewicht, so schliessen wir, dass die Verschiedenheit ihrer Eigen-

schaften nur auf einer Verschiedenheit der Atomverkettung beruhen könne, und nennen solche isomere Verbindungen „metamer". Ist dagegen das Molekulargewicht der einen ein Vielfaches von dem der anderen, so nennen wir sie „polymer", welcher Ausdruck vorzugsweise auf solche Verbindungen angewandt wird, in denen wir gleiche oder ähnliche Atomverkettungen voraussetzen.

Wo solche Isomerien theoretisch möglich erscheinen, d. h. wo sich mehre mögliche Combinationsformen ergeben, da ist es nun die zweite Aufgabe zu entscheiden, welche dieser Combinationsformen der Constitution der betreffenden Verbindung entspricht, durch welche der möglichen Formeln also die Zusammensetzungsart derselben auszudrücken ist. Diese zweite Aufgabe ist eine rein experimentelle und nur mit experimentellen, besonders chemischen Hülfsmitteln zu lösen. Die glückliche Lösung dieser Aufgabe ist oft sehr schwierig; sie erfordert in den meisten Fällen grosse Umsicht und setzt meistens ein reiches empirisches, nur durch mühevolle Untersuchungen zu gewinnendes Material voraus. Und bei aller Mühe und Sorgfalt, aller Vorsicht und Ueberlegung haben die Versuche zur Lösung dieser Aufgabe sehr oft zu Irrthum und Täuschung geführt, die erst durch erneute Anstrengungen überwunden wurden oder noch zu überwinden sind. Bei einer sehr grossen Zahl der bis jetzt untersuchten und analysirten Verbindungen ist die Lösung dieser Aufgabe kaum versucht, geschweige denn gelungen. Erwägen wir aber, dass wirklich erfolgreiche Unternehmungen dieser Art erst seit kaum einem halben Jahrhundert begonnen und lange Zeit von vielen Chemikern als zu kühn mit zweifelndem Blicke betrachtet wurden, und dass erst vor wenig mehr als zwei Jahrzehnden das mächtigste Hülfsmittel für diese Forschungen in dem Gesetze der Atomverkettung gefunden wurde, so dürfen wir stolz sein auf die zahlreichen bereits gewonnenen Erfolge und können mit Hoffnung und Zuversicht der Zukunft entgegensehen. Wenn das Wort des Dichters: „Ins Innere der Natur dringt kein erschaffener Geist" überhaupt eine Geltung hat, so gehört wenigstens die Verbindungsweise der Atome nicht zu der „innersten" Natur der Stoffe, so wenig wie die entferntesten Weltkörper, über deren Bestandtheile und Zustände wir uns unterrichten können, obschon sie unseren stärksten Fernröhren nur als schwache Lichtpünktchen oder nebelförmige Fleckchen erscheinen.

§ 112.

Der erste Theil der Lösung, die Ermittelung der für eine bestimmte Zusammensetzung möglichen Combinationsformen ist in vielen Fällen eine sehr einfache und leichte, in anderen dagegen eine recht verwickelte und umfangreiche Aufgabe. Die grössere oder geringere Schwierigkeit ihrer Lösung hängt wesentlich von dem chemischen Werthe und der Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome ab. Wir wollen daher diese Aufgabe nach diesen beiden Gesichtspunkten betrachten. Es ist aber nicht nöthig, dass wir alle denkbaren Fälle untersuchen, da viele derselben bis jetzt keine Anwendung auf wirklich bekannt gewordene Verbindungen finden. Wir werden also die zu besprechenden Fälle so auswählen, dass möglichst jeder durch concrete Beispiele erläutert werden kann. Es wird sich dabei ergeben, dass die Anzahl der bis jetzt bekannt gewordenen Beispiele einer bestimmten Art oft sehr gering ist, so dass wir in manchen Fällen dieselben leicht vollständig aufzählen können, was bei anderen Gruppen auf dem hier gebotenen Raume nicht möglich ist.

Die Constitution von nur aus einwerthigen Atomen bestehenden Verbindungen ergiebt sich von selbst. Da nur je zwei solcher Atome sich vereinen können, so ist das Schema aller dieser Verbindungen ein und dasselbe:

$$A\text{---}B \text{ oder identisch damit } B\text{---}A;$$

denn die Reihenfolge der Atome kann hier keine Verschiedenheit bedingen. Einwerthige Elemente können also unter einander keine isomeren Verbindungen bilden.

Ausser den in der ersten Tafel des § 90 unter I aufgeführten Verbindungen *HF*, *HCl*, *HBr*, *HJ* und *JCl* kennen wir von Verbindungen nur einwerthiger Atome nur noch die Molekeln der Elemente selbst, nämlich *HH*, *ClCl*, *BrBr* und *JJ*. Wahrscheinlich gehört auch noch *FF* hierher und die Verbindungen *JBr* und *BrCl*.

Verbindungen nur zweiwerthiger Elemente müssen der Theorie nach entweder ringförmig geschlossen sein, oder sie enthalten zwei freie Verwandtschaftseinheiten:

$$\begin{array}{ccc} A\text{---}B\text{---}C \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ F\text{---}E\text{---}D \end{array} \text{ oder } *\text{---}A\text{---}B\text{---}C\text{---}D\text{---}E\text{---}F\text{---}* .$$

Isomerien erscheinen möglich durch eine verschiedene Reihenfolge der Atome; ebenso auch durch Oeffnung und Schluss der Kette bei gleicher Reihenfolge. Solche

Isomerien sind aber unter den überhaupt nicht zahlreichen gasförmig darzustellenden Verbindungen dieser Art bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Einige zweiwerthige Elemente, wie *Hg* und *Cd* treten im isolirten Zustande als einzelne Atome, folglich mit ungesättigten Verwandtschaften auf; andere dagegen, deren Zweiwerthigkeit nicht über allen Zweifel erhaben ist, bilden Molekeln aus zwei oder mehr Atomen; so Sauerstoff: O_2, ozonisirter Sauerstoff wahrscheinlich: O_3, sei es als Ring oder als offene Kette.

Verbindungen zweiwerthiger Elemente mit einwerthigen können nur aus einer unverzweigten, nicht geschlossenen Kette bestehen:

$$\overset{\prime}{a}-\overset{\prime\prime}{A}-\overset{\prime\prime}{B}-\overset{\prime\prime}{C}-\overset{\prime\prime}{D}-\overset{\prime}{b}\,,$$

die (nach § 101) nie mehr als zwei einwerthige Atome enthalten kann. Dieser Forderung der Theorie entspricht die Thatsache, dass bis jetzt keine solche Verbindung bekannt geworden ist, welche mehr als zwei einwerthige Atome in der Molekel enthielte.

Ohne Isomere sind alle Verbindungen, welche nur eine einzige Art zweiwerthiger Atome enthalten, wie:

Wasser . . . . $H-O-H$,
Unterchlorigsäureanhydrid . . $Cl-O-Cl$,
Schwefelwasserstoff . . . . $H-S-H$,
Selenwasserstoff . . . . $H-Se-H$,
Tellurwasserstoff . . . . $H-Te-H$.

Isomerien sind der Theorie nach ebenfalls nicht möglich für solche Verbindungen, welche zwei unter sich verschiedenartige zweiwerthige Atome und zwei unter sich gleichartige einwerthige Atome enthalten:

Nimmt man *S* und *Se* zweiwerthig, so gehören hierher:

Thionylchlorid $Cl-S-O-Cl$,
Selenylchlorid $Cl-Se-O-Cl$.

Isomerien erscheinen dagegen möglich, sobald die beiden einwerthigen Atome verschieden, oder mehr als zwei zweiwerthige Atome von zwei oder mehrerlei Art in der Molekel enthalten sind. Ob Verbindungen dieser Zusammensetzung sich unter denjenigen finden, deren Molekulargewicht bestimmt wurde, ist indessen zweifelhaft. Sollten die Acichloride des Schwefels, wie Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 , Sulfurylhydroxylchlorür SO_3HCl , Pyrosulforylchlorid $S_2O_5Cl_2$, hierher gehören, so würden

sich Isomerien voraussehen lassen, deren Anzahl nach den Regeln der Permutationsrechnung leicht festzustellen ist. Von der Zusammensetzung des Sulfurylchlorides wären zwei Verbindungen möglich:

$$Cl—O—S—O—Cl \text{ und } Cl—S—O—O—Cl.$$

Es ist aber nur eine bekannt, der nach ihrem chemischen Verhalten erstere Formel beigelegt zu werden pflegt. Für das Sulfurylhydroxylchlorür würden sich vier verschiedene Atomverkettungen als möglich ergeben:

$$Cl—O—O—O—S—H\ ,\ Cl—O—O—S—O—H\ ,$$
$$Cl—O—S—O—O—H\ ,\ Cl—S—O—O—O—H\ ,$$

von welchen die dritte der einzigen bekannten Verbindung dieser Zusammensetzung von den Chemikern, welche hier Schwefel und Sauerstoff als zweiwerthig betrachten, zugeschrieben wird.

Für eine Verbindung, welche sich von dem Pyroschwefelsäurechloride $S_2O_5Cl_2$ dadurch unterschiede, dass sie zwei verschiedene einwerthige Atome, z. B. 1 Brom- und 1 Chloratom, enthielte, würden sogar $6 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 21$ verschiedene Combinationsformen möglich sein. Von diesen aber werden 9 Paare identisch, wenn man die beiden einwerthigen Atome einander gleich setzt, so dass für das Pyroschwefelsäurechlorid $21 - 9 = 12$ verschiedene Formeln möglich blieben. Dass man der einzigen bekannten Verbindung dieser Zusammensetzung die Constitutionsformel:

$$Cl—O—S—O—O—O—S—O—Cl$$

zutheilt, beruht auf Schlüssen aus ihrer Entstehungsart und ihrem chemischen Verhalten.

Dass Isomerien aller dieser Verbindungen nie beobachtet wurden, macht die Voraussetzung, dass S und Se hier zweiwerthig seien, verdächtig und spricht für die Ansicht, dass sowohl die Sauerstoff- wie die Chloratome unmittelbar vom Schwefel gebunden werden.

§ 113.

Die Verbindungen dreiwerthiger mit einwerthigen Elementen, deren Molekulargewicht nach Avogadro's Regel bis jetzt bestimmt wurde, enthalten auffälliger Weise alle nur je ein Atom des dreiwerthigen Elementes. Es sind die Verbindungen, welche in § 90 unter III aufgeführt wurden. Auch kenen wir jetzt im Gaszustande keine Verbindung eines dreiwerthigen mit

zwei- oder dreierlei einwerthigen Elementen. Alle bekannten Verbindungen dieser Gruppe sind also gebildet nach der Schablone:

$$\begin{array}{c} \overset{\prime}{a}\text{---}\overset{\prime\prime\prime}{A}\text{---}\overset{\prime}{a} \\ \vdots \\ \overset{\prime}{a} \end{array}$$

Isomerien sind unter diesen Verbindungen unmöglich.

Mit zweiwerthigen bilden die dreiwerthigen Elemente einige Verbindungen von ziemlich verschiedenartiger Zusammensetzung ihrer Molekeln, darunter einige mit unzweifelhaft ungesättigten Affinitäten. Die Art der Verkettung der Atome in diesen verschiedenen Verbindungen ist meist noch sehr zweifelhaft, da fast in allen Fällen verschiedene Combinationen möglich erscheinen. Besonders erschwert wird die Untersuchung durch den sehr begründeten Zweifel, ob die in ihren Wasserstoffverbindungen dreiwerthig erscheinenden Elemente Stickstoff, Phosphor u. a. auch in Verbindungen mit Sauerstoff dreiwerthig angenommen werden dürfen.

Stickstoff und Sauerstoff bilden drei Verbindungen, deren Molekulargewicht bestimmt werden konnte, das Stickoxyd NO, das Stickoxydul N_2O und die sogenannte Untersalpetersäure, deren Molekulargewicht, wie später im III. Buche ausgeführt werden soll, bei niederen Temperaturen durch N_2O_4, bei höheren durch NO_2 dargestellt wird. In letzterer Form enthält diese Verbindung, ebenso wie das Stickoxyd, eine oder mehre ungesättigte Verwandtschaftseinheiten, da die Summe aller dieser Einheiten ungerade ist, für Stickoxyd $3 + 2 = 5$, für Untersalpetersäure $3 + 2 \cdot 2 = 7$. Das nicht bestimmte und vielleicht unbestimmbare Molekulargewicht des Salpetrigsäureanhydrides nimmt man hypothetisch zu N_2O_3 an.

Man sieht diese Verbindungen, wenn man N als dreiwerthig betrachtet*), nach folgenden Schablonen constituirt an:

Stickoxydul	$N{=}N$, beide mit O verbunden: $\begin{array}{c} N = N \\ \diagdown O \diagup \end{array}$
Stickoxyd	$O{=}N\text{---}*$
Untersalpetersäure bei höherer Temperatur	$O{=}N\text{---}O\text{---}*$
Salpetrigsäureanhydrid	$O{=}N\text{---}O\text{---}N{=}O$
Untersalpetersäure bei niederer Temperatur	$O{=}N\text{---}O\text{---}O\text{---}N{=}O.$

*) Im Abschnitt IX, § 178, wird eine andere Auffassung besprochen werden.

Für Stickoxydul ist keine andere Art der Atomverkettung möglich, wenn man nicht, wozu kein Grund vorhanden ist, freie Affinitäten in dieser Verbindung annehmen will. Im Stickoxyde NO muss mindestens eine solche angenommen werden, ebenso in der Untersalpetersäure NO_2 bei höherer Temperatur. Will man die Zahl dieser ungesättigten Verwandtschaften nicht ohne Noth grösser annehmen, so ist die für NO angegebene Schablone die einzig mögliche; für NO_2 würde dagegen noch eine zweite möglich sein, durch welche die freie Affinität dem Stickstoffe zugetheilt würde. Für die Verbindungen N_2O_3 und N_2O_4 erscheinen mehre Combinationen möglich. Man giebt ihnen die angegebenen, weil diese Stoffe sehr leicht aus dem Stickoxyde entstehen und wieder in dieses übergehen.

Sehr verschiedene Möglichkeiten ergeben sich für die Constitution des Arsenigsäureanhydrides As_4O_6 und des Antimonoxydes Sb_4O_6*), deren Molekulargewichte in den Lehrbüchern ungenau zu As_2O_3 und Sb_2O_3 angegeben zu werden pflegen. Am meisten Wahrscheinlichkeit haben vielleicht die Formeln

```
   As---O---As           Sb---O---Sb
  /  \      /  \        /  \      /  \
 O    O    O    O      O    O    O    O
  \  /      \  /        \  /      \  /
   As---O---As           Sb---O---Sb
```

welche eine vollständige Symmetrie in Bezug auf die Metallatome zeigen. Da aber beide Oxyde einander isodimorph sind, und das des Arsenes ausserdem noch in einer dritten, amorphen Modification vorkommt, so werden ihren wechselnden Zuständen vielleicht auch drei verschiedene Constitutionsformen entsprechen.

Verbindungen von bestimmbarem Molekulargewichte, welche man als aus drei-, zwei- und einwerthigen Elementen bestehend betrachten kann, sind besonders die Acichloride und Acibromide des Stickstoffes und des Phosphors, wie z. B. Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, und Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$, denen, so lange man den Phosphor hier als dreiwerthig ansah, die Formeln:

```
Cl---P---O---Cl ,        Cl---P---S---Cl ,
     |                        |
     Cl                       Cl
```

beigelegt wurden. Analog betrachtete man Phosphoroxybromid $POBr_3$ und Phosphoroxychlorobromid $POCl_3Br$, obschon deren Molekulargewicht nicht experimentell bekannt ist; ferner die den Säuren

*) V. u. C. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 1282.

Stickstoffes angehörigen Acichloride und Acibromide, deren
lekulargewichte zum Theil nur indirekt, zum Theil gar nicht
timmt werden konnten, aber wahrscheinlich den Formeln

$$NOCl\ ,\ NOCl_2\ ,\ NOBr\ ,\ NOBr_2\ ,\ NOBr_3$$

sprechen. Ausserdem wäre hieher die Salpetersäure zu rechnen,
en Molekulargewicht von Wanklyn und Playfair*) für die
uptmasse des Dampfes der Formel HNO_3 entsprechend gefunden
rde, während ein kleiner Theil ein grösseres Molekulargewicht,
a $H_2N_2O_6$, hat.

Die Atomverkettung dieser verschiedenen Stoffe hier näher
besprechen, erscheint jedoch unnöthig, weil die meisten Chemiker
diesen Verbindungen jetzt dem Stickstoff- und dem Phosphor-
me ein fünffaches Sättigungsvermögen zuschreiben, demnach
se Elemente nicht der dritten, sondern der fünften Gruppe, der
fünfwerthigen Elemente, zutheilen und demnach sowohl den
erstoff als die einwerthigen Atome als unmittelbar an den Stick-
f, Phosphor u. s. w. gebunden ansehen.

§ 114.

Ausserordentlich zahlreich und überraschend mannichfaltig
d die Verbindungen mit bestimmbarem Molekulargewichte, welche
vierwerthigen Elemente bilden. Jedoch kommt diese grosse
l und Mannichfaltigkeit der Verbindungen wesentlich auf Rech-
g des Kohlenstoffes, der vor allen anderen Elementen ausge-
hnet ist durch die grosse Neigung seiner Atome, sich unter
nder zu langen und vielfältigen Reihen zu verketten.

Sehen wir von den Kohlenstoffverbindungen ab, so ist die
l der Verbindungen vierwerthiger Elemente, deren Molekular-
icht wir kennen, durchaus nicht gross. Es sind zunächst die
er IV in § 90 aufgeführten, aus je einem vierwerthigen und
unter sich gleichen einwerthigen Atomen zusammengesetzten
bindungen; dann einige Siliciumverbindungen, welche zwei ver-
iedene Arten einwerthiger Atome enthalten, wie Siliciumchloro-
l -bromoform ($SiHCl_3$, $SiHBr_3$). Möglicherweise kommen dazu
zwei vielleicht vierwerthigen Atomen in der Molekel das
lorid des Eisens, sowie das Chlorid, Bromid und Jodid des Alu-
iums. Die Constitution derselben lässt sich durch die Schemata:

*) Proc. Roy. Soc. Edinb. 1861, **4**, 395 u. a. a. O.; s. Kopp und Will,
resber. f. 1861, **14**, 23.

```
    Cl  Cl          Cl  Cl           Br  Br          J   J
    :   :           :   :            :   :           :   :
Cl--Fe--Fe--Cl  Cl--Al--Al--Cl  Br--Al--Al--Br  J--Al--Al--J
    :   :           :   :            :   :           :   :
    Cl  Cl          Cl  Cl           Br  Br          J   J
```

ausdrücken; eine andere Art der Verbindung zwischen zwei mehrwerthigen und sechs einwerthigen Atomen ist nicht möglich; ob aber *Al* und *Fe* wirklich vier- oder noch mehrwerthig sind, ist vor der Hand mindestens fraglich.

§ 115.

Unsere Kenntnisse der Verkettung der Atome in den Verbindungen und der Constitution der letzteren erstrecken sich, abgesehen von den wenigen in den vorhergehenden Paragraphen angeführten Fällen, gegenwärtig ausschliesslich auf eine grosse, täglich wachsende Zahl von Kohlenstoffverbindungen, deren überwiegende Mehrzahl freilich noch auf ihre Constitution zu untersuchen ist. Die zur Erforschung der Atomverkettung dienenden Methoden sind durchweg aus der Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen hervorgegangen; es sind die weiter entwickelten und jetzt auf ein klar vorgezeichnetes Ziel gerichteten Methoden, welche schon seit geraumer Zeit zur Ermittelung der sogenannten „organischen Radicale" dienten, die wir jetzt als aus der Verbindung losgelöste Atomketten ansehen.

Betrachten wir zunächst die Verbindungen des Kohlenstoffes mit einwerthigen anderen Elementen, so haben wir nach § 103 die Beziehung

$$n_1\, 2 \leq n_4 + 2.$$

Am einfachsten gestaltet sich die Untersuchung, wenn weder freie Affinitäten noch doppelte Verkettung der C-atome vorkommen; und dies ist der Fall, wenn

$$n_1 = 2n_4 + 2$$

ist, wenn also die Verbindung so viel einwerthige Atome enthält, wie sie nach der Anzahl ihrer C-atome überhaupt enthalten kann, d. h. 2 mehr als die doppelte Zahl der C-atome. Wir untersuchen daher zunächst diesen Fall.

Für $n_4 = 1$, also $n_1 = 4$ sind keine verschiedenen Arten der Zusammensetzung, keine Isomerien möglich, es müssten denn die vier Verwandtschaftseinheiten eines und desselben Kohlenstoffatomes untereinander verschieden sein, was anzunehmen wir bis jetzt

keinen Grund haben.*) In der That sind alle hierher gehörigen Verbindungen

CH_4	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3J
Grubengas	Fluormethyl	Chlormethyl	Brommethyl	Jodmethyl

$CHCl_3$	$CHBr_3$	CH_2Cl_2	CCl_4
Chloroform	Bromoform	Chlormethylen	Chlorkohlenstoff

ohne bekannte Isomere, gleichgültig, ob sie nur eine oder mehre Arten einwerthiger Atome enthalten.

Treten zwei oder drei C-atome zusammen, so sind Isomerien möglich, sobald die einwerthigen mit ihnen verbundenen Atome verschiedenen Elementen angehören; sie sind nicht möglich, wenn nur Atome eines einzigen Elementes, z. B. des Wasserstoffes in die Verbindung eingehen. Für die Verbindungen C_2H_6 und C_3H_8 ist nur eine Art der Verkettung möglich**), nämlich:

$$\begin{array}{ccccc} & H & H & \\ & \vdots & \vdots & \\ H \cdots & C \cdots & C \cdots & H \\ & \vdots & \vdots & \\ & H & H & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{cccccc} & H & H & H & \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \\ H \cdots & C \cdots & C \cdots & C \cdots & H \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \\ & H & H & H & \end{array}$$

oder in einfacherer Schreibweise:

$$H_3C\text{--}CH_3 \quad \text{und} \quad H_3C\text{--}CH_2\text{--}CH_3\,.$$

Sobald aber ein einziges Atom eines anderen einwerthigen Elementes, z. B. ein Chloratom, für eines der Wasserstoffatome eintritt, entsteht für die letztere der beiden Verbindungen die Möglichkeit einer Isomerie, für die erstere jedoch noch nicht. In dieser befinden sich offenbar die beiden C-atome in ganz gleicher Lage, und es ist gleichgültig, an welches derselben das Chloratom tritt. In der Verbindung von drei mit einander verketteten C-atomen ist aber die Lage des mittleren von der jedes Endatomes verschieden; folglich können durch „Substitution" eines Chloratomes

*) Zur Zeit der ersten Ausgabe dieser „Theorien" lagen einige Beobachtungen vor, welche ohne die Annahme einer Verschiedenheit der Affinitäten eines Kohlenstoffatomes nicht erklärt werden konnten. (S. Mod. Theor. 1. Ausg., S. 113 ff.) Diese und einige spätere ähnliche Beobachtungen sind aber seither sämmtlich als irrthümlich erkannt worden. Sollten künftig andere, zuverlässigere gemacht werden, so wird es an der Zeit sein, auf die gegenwärtig besonders von H. Kolbe angenommene Verschiedenheit der einzelnen Kohlenstoffaffinitäten zurückzukommen.

) Früher glaubte man, dass zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe C_2H_6 existirten, deren einer entstände aus C_2H_5 und H, der andere aus CH_3 und CH_3. Jenen nannte man Aethylwasserstoff, diesen Dimethyl. Die Identität beider Stoffe wurde von Schorlemmer nachgewiesen (Lieb. Ann. 1864, **131, 76; **132**, 234).

für ein Atom Wasserstoff zwei verschiedene, nicht identi
sondern nur isomere Verbindungen entstehen:

$$H_3C\text{--}CH_2\text{--}CH_2Cl \text{ und } H_3C\text{--}CHCl\text{--}CH_3 \,.$$

Für die Verbindung aus 2 C-atomen wird eine Isomerie
beim Eintritte des zweiten Chloratomes möglich; denn man h

$$H_3C\text{--}CHCl_2 \text{ und } ClH_2C\text{--}CH_2Cl \,.$$

Aus jeder dieser Verbindungen kann ein drittes Chlor
welches eines der noch übrigen Wasserstoffatome verdrängt
vertritt, zwei verschiedene Substitutionsprodukte erzeugen; ab
zwei der so entstehenden gechlorten Kohlenwasserstoffe sind
sich identisch, so dass ihrer im ganzen nur zwei mit dem
kulargewichte $C_2H_3Cl_3$ möglich sind:

$$HC_3\text{--}CCl_3 \text{ und } H_2ClC\text{--}CHCl_2 \,.$$

Durch weitere Substitution von Cl für H können wieder
verschiedene Körper entstehen:

$$H_2ClC\text{--}CCl_3 \text{ und } HCl_2C\text{--}CHCl_2 \,.$$

Dann aber hört die Möglichkeit der Isomerien wieder
denn man hat nur noch:

$$HCl_2C\text{--}CCl_3$$

und als letztes Product den sogenannten Anderthalbchlorkohlen

$$Cl_3C\text{--}CCl_3 \,.$$

Vergleichen wir dieses Ergebniss der Theorie mit dem
Beobachtung, so finden wir die vollste Uebereinstimmung; d
wie es die Theorie verlangt, kennen wir nur eine Verbin
C_2H_6, eine C_2H_5Cl, zwei $C_2H_4Cl_2$, zwei $C_2H_3Cl_3$, zwei $C_2H_2Cl_4$,
C_2HCl_5 und eine C_2Cl_6.

Hat man nicht zwei, sondern drei oder mehr Arten
werthiger Atome, so ist die Möglichkeit von mehr als je
isomeren Verbindungen vorhanden, deren Zahl sich leicht ang
lässt. Setzen wir alle sechs einwerthigen Atome verschieden
bezeichnen wir dieselben mit den Zahlen 1 bis 6, so haben
folgende Combinationen:

an dem einen C-atome:	am andern C-atome:
1 , 2 , 3 .	4 , 5 , 6 .
1 , 2 , 4 .	3 , 5 , 6 .
1 , 2 , 5 .	3 , 4 , 6 .
1 , 2 , 6 .	3 , 4 , 5 .
1 , 3 , 4 .	2 , 5 , 6 .
1 , 3 , 5 .	2 , 4 , 6 .

an dem einen C-atome:	am andern C-atome:
$1, 3, 6.$	$2, 4, 5.$
$1, 4, 5.$	$2, 3, 6.$
$1, 4, 6.$	$2, 3, 5.$
$1, 5, 6.$	$2, 3, 4.$

Die Anzahl dieser möglichen Combinationen ist

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{6 \cdot 5 \cdot 4}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 10 .$$

Sind unter den sechs einwerthigen Atomen zwei von einer und derselben Art, so werden unter diesen zehn Combinationen drei mit drei anderen identisch, so dass die Zahl der möglichen isomeren Verbindungen um drei abnimmt. Bei drei gleichen Atomen verringert sich diese Zahl, wie leicht ersichtlich, um sechs; bei vier gleichen Atomen um acht, so dass, wie schon oben besprochen, nur zwei isomere Verbindungen möglich bleiben.

§ 116.

Treten drei Atome Kohlenstoff zu einer Kette zusammen, so sind Isomerien, wie wir oben gesehen haben, nicht möglich, so lange die einwerthigen Atome alle von gleicher Art sind; es ist also nur eine einzige Verbindung von drei unter sich gleichen 4werthigen mit acht unter sich gleichartigen einwerthigen Atomen möglich. Setzt man aber alle 8 einwerthigen unter sich verschieden, so ergeben sich nach den Regeln der Combinationsrechnung nicht weniger als 280 Combinationsformen, nach welchen dieselben mit den drei unter sich gleichen vierwerthigen Atomen verbunden sein können, also die Möglichkeit von nicht weniger als 280 von einander verschiedenen isomeren Verbindungen, die alle nach der Schablone

```
     2   4   6
     |   |   |
  1--C---C---C--8
     |   |   |
     3   5   7
```

zusammengesetzt sind. Es ist dieses sofort ersichtlich, wenn man erwägt, dass die Besetzung der beiden von den übrigen verschiedenen Plätze (4 und 5 am mittleren C-atome) durch je zwei aus der Anzahl der vorhandenen 8 einwerthigen genommenen Atome auf

$$7 + 6 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 28$$

verschiedene Weisen geschehen kann, und dass in jedem dieser 28 möglichen Fälle die sechs übrigen Atome, wie im vorigen Paragraphen dargelegt, sich auf 10 verschiedene Arten combiniren können.

In der Wirklichkeit scheint aber eine solche wahrhaft erschreckende Mannichfaltigkeit doch nicht möglich zu sein, da wir, bis jetzt wenigstens, nicht acht, sondern nur vier verschiedene Arten sicher einwerthiger Atome kennen, welche den Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen zu ersetzen im Stande sind, einschliesslich des Wasserstoffes also 5 verschiedene Arten: Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod. Die isomeren Verbindungen, welche diese mit drei Kohlenstoffatomen eingehen können, sind immerhin noch zahlreich genug. Doch sind bis jetzt nur sehr wenige Verbindungen des Kohlenstoffes mit mehr als zweierlei einwerthigen Elementen dargestellt, so dass zu einer theoretischen Betrachtung derartiger Verbindungen für jetzt kein Anlass geboten ist. Wir beschränken uns daher auf die Betrachtung von Verbindungen, welche nur zwei einwerthige Elemente, z. B. Wasserstoff und Chlor, enthalten.

Substituirt sich in dem Kohlenwasserstoffe C_3H_8 ein Atom Chlor für ein Atom Wasserstoff, so tritt damit die bis dahin nicht vorhandene Möglichkeit der Isomerie ein. Es sind zwei Fälle möglich: entweder geht das Chlor an das mittlere oder an eines der Endatome:

$$\text{A)}\ CH_3\text{--}CHCl\text{--}CH_3 \text{ oder B)}\ CH_3\text{--}CH_2\text{--}CH_2Cl\,.$$

Tritt in eines dieser beiden Produkte der Substitution ein zweites Chloratom, so können aus dem ersten derselben (A) zwei, aus dem anderen (B) drei verschiedene neue, zwei Chloratome ent-haltende Substitutionsprodukte erhalten werden, je nach der Stelle, an welche das Chloratom tritt. Aber eines der aus (A) entsteh[illegible]en-den Produkte ist identisch mit einem der aus (B) zu erhalten[illegible] Es sind also im ganzen vier isomere Verbindungen $C_3H_6Cl_2$ möglich:

$$CH_3\text{--}CHCl\text{--}CH_2Cl\,, \qquad CH_3\text{--}CH_2\text{--}CHCl_2\,,$$
$$CH_3\text{--}CCl_2\text{--}CH_3\,, \qquad CH_2Cl\text{--}CH_2\text{--}CH_2Cl\,.$$

Ebenso ist leicht ersichtlich, dass die Zusammensetzung C_3H[illegible] fünf verschiedenen isomeren Verbindungen zukommt, während ih[illegible] sechs möglich sind, deren Zusammensetzung durch $C_3H_4Cl_4$ a[illegible] gedrückt wird. Bei mehr Chlor-, also weniger Wasserstoffatom[illegible] nimmt die Zahl der Isomerien wieder in derselben Weise ab, [illegible] sie zugenommen.

Es sind demnach überhaupt folgende Verbindungen von [illegible] Kohlenstoffatomen mit 8 Chlor- oder Wasserstoffatomen möglich:

C_3H_8 . . . . . 1 Verbindung,
$C_3H_7Cl_1$ . . . 2 Verbindungen,
$C_3H_6Cl_2$ . . . 4 „
$C_3H_5Cl_3$ . . . 5 „
$C_3H_4Cl_4$ . . . 6 „
$C_3H_3Cl_5$ . . . 5 „
$C_3H_2Cl_6$ . . . 4 „
$C_3H_1Cl_7$ . . . 2 „
C_3Cl_8 . . . 1 Verbindung,

im ganzen also dreissig Verbindungen. Ob aber diese alle durch die Einwirkung von Chlor auf den Kohlenwasserstoff C_3H_8 hervorgebracht werden können, vermögen wir bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nicht anzugeben.

§ 117.

So gross aber auch hier schon diese Mannichfaltigkeit ist, so wird sie doch noch sehr gesteigert, sobald auch für die Kohlenstoffatome verschiedene Combinationsweisen möglich werden. Dies tritt ein, wenn vier oder mehr derselben zu einer Verbindung sich verketten, weil alsdann die Bildung von einer oder mehren Seitenketten möglich wird. Man hat bei vier *C*-atomen zwei Arten der Verkettung:

```
C---C---C---C und C---C---C ;
                      |
                      C
```

bei fünf Atomen drei Arten:

```
                                    C
                                    |
C---C---C---C---C ,  C---C---C---C ,  C---C---C ;
                          |           |
                          C           C
```

bei sechs Atomen fünf Arten

```
C---C---C---C---C---C ,  C---C---C---C---C ,  C---C---C---C---C ,
                                  |                 |
                                  C                 C

                          C
                          |
C---C---C---C ,  C---C---C---C ;
    |   |                 |
    C   C                 C
```

bei sieben Atomen neun, bei acht Atomen achtzehn Arten u. s. w.

Da in allen diesen Systemen von Atomen stets $2n_4 + 2$ Verwandtschaftseinheiten, als nicht zur Verkettung der *C*-atome erforderlich, für die Bindung anderer Atome verfügbar bleiben, so ergiebt sich die Möglichkeit einer ganz erstaunlichen Anzahl isomerer Verbindungen, auch wenn die Sättigung jener $2n_4 + 2$ Einheiten nur durch einwerthige Atome geschieht.

Die Existenz derartiger Isomerien wurde von Kolbe*) aus theoretischen Betrachtungen gefolgert, bevor die betreffenden Verbindungen bekannt wurden. Kolbe ging dabei von der Ueberlegung aus, dass aus einer Verbindung der Form:

$$CH_3-X \quad \text{z. B.} \quad CH_3-OH$$

durch Substitution von CH_3 oder eines analogen Radicales für H nur eine einzige Verbindung:

$$CH_3-CH_2-X,$$

aus dieser aber zwei verschiedene, nämlich:

$$CH_3-CH_2-CH_2-X \text{ und } CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-X$$

entstanden gedacht werden können, und aus diesen wieder drei:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-X,\ CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-X,\ CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-X,$$

und so entsprechend weiter.

Nachdem diese Voraussagungen Kolbe's durch die Erfahrung vollkommen bestätigt worden, ist er zu weiter gehenden geschritten, welche für jetzt noch der Bestätigung harren**).

Während allgemein angenommen wird, die grosse Verschiedenheit im Verhalten der zwei Wasserstoffgruppen in einer Verbindung:

$$CH_3-CH_2-X, \quad \text{z. B.} \quad CH_3-CH_2-OH$$

werde durch die Nachbarschaft des X, OH etc. hervorgebracht, sucht Kolbe die Ursache derselben in dem gegenseitigen Verhältnisse der Kohlenstoffatome zu einander. Er stellt die Hypothese auf, dass zwei Methylgruppen (CH_3) sich auf zweierlei Art mit einander vereinigen können, indem sie entweder einander gleichwerthig „coordinirt“ oder die eine der anderen „subordinirt“ sei, so dass zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe C_2H_6 möglich wären, deren Zusammensetzung Kolbe durch die Formeln

$$\underset{\text{Dimethyl,}}{CH_3-CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{methylirtes Methan,}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}C}$$

*) Kolbe, Ausf. Lehrb. d. org. Chemie, **1**, 567 ff. (1858 geschrieben); Lieb. Ann. 1860, **113**, 305; Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, **5**, 687.

**) In verschiedenen neueren Abhandlungen im Journ. f. pr. Chemie, besonders aber in dem kurzen Lehrb. d. org. Chemie, Braunschweig 1879—1883.

darstellt*). Ersteres wird entstanden gedacht durch die Vereinigung zweier Radicale Methyl (CH_3), letzteres durch die Substitution von Methyl (CH_3) für ein H des Typus Grubengas oder Methan, in welchem die drei übrigen Wasserstoffatome ihren Charakter als „typisch" bewahren, während die drei neu eintretenden diesen nicht besitzen (vergl. § 99). Dies wird in der zweiten Formel dadurch zum Ausdruck gebracht, dass das als substituirt und dem anderen subordinirt gedachte CH_3 mit den drei aus dem ursprünglichen Typus übrigen H vor die Klammer, das Hauptkohlenstoffatom aber hinter dieselbe gestellt wird. Worin der Unterschied dieser beiden Arten von Verbindung beruhen, was der einen Atomgruppe das vermuthete Uebergewicht über die andere, ihr an sich ganz gleiche verleihen möchte, hat Kolbe nur leise hypothetisch angedeutet, indem er vermuthet, dass die vier Wasserstoffatome des Methanes durch ungleich starke Affinität mit dem Kohlenstoffe verbunden seien**). Bei Annahme der Verschiedenheit aller vier Affinitäten des Kohlenstoffes könnten sich aber zwei Atome desselben, wie leicht ersichtlich, auf $4 + 3 + 2 + 1 = 10$ verschiedene Arten verbinden, bei dreierlei Affinitäten auf $3 + 2 + 1 = 6$, bei zweierlei auf $2 + 1 = 3$ und bei Gleichheit aller Affinitäten nur auf eine Art. Die aufgestellte Hypothese liesse somit nicht nur mehr Isomerien voraussehen, als bekannt sind, sondern sogar eine viel grössere Zahl, als der Autor selbst annimmt. Wenn z. B. Kolbe etliche verschiedene isomere Propane, C_3H_8, für möglich hält:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}CH \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C-HC_3 \qquad C\left\{\begin{matrix}CH_2\\H_3\quad H_3\end{matrix}\right\}C$$

Propylwasserstoff***), Methylaethyl***), Methylendimethan†),

so sind damit die Consequenzen seiner Hypothese noch lange nicht erschöpft; und doch ist nur eine einzige Verbindung dieser Zusammensetzung bekannt. Ebenso würde sich, wenn besagte Rangverschiedenheit folgerichtig auch innerhalb der Radicale angenommen würde, eine ganze Schaar von verschiedenen primären, normalen Amylalkoholen (Normalbutylcarbinolen), d. i. von Verbindungen $C_5H_{11}OH$ mit gerader, unverzweigter Kette ergeben,

*) Daselbst S. 84.

**) In demselben Buche, Einleitung zu dem Abschnitte „Aromatische Verbindungen", S. 370.

***) Kurzes Lehrb., S. 193.

†) Journ. f. pr. Chem. 1880, **22**, 157—159.

während ohne die Hypothese der Rangverschiedenheit der Kohlenstoffatome nur eine möglich erscheint:

$$CH_3{-}{-}CH_2{-}{-}CH_2{-}{-}CH_2{-}{-}CH_2{-}{-}OH\,,$$

auch von Kolbe*) nur eine, der mit der vorigen so gut wie identischen Formel:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}C\\H_2\end{matrix}\right\}COH$$

entsprechend, angenommen wird, und auch nur eine bekannt ist.

Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse ist ohne Zweifel die Frage nach der Gleichheit oder Ungleichheit der verschiedenen Affinitäten eines mehrwerthigen Atomes eine offene und daher die Annahme der Verschiedenheit an sich nicht unzulässig. Es sind sogar einige im IX. Abschnitte zu besprechende Thatsachen bekannt**), welche sich zwar noch auf andere Art, jedoch auch aus einer solchen Verschiedenheit erklären lassen. So lange indessen die Tausende jetzt bekannter organischer Verbindungen nicht mehr Isomeriefälle zeigen, als die einfachere Vorstellung, welche den gewöhnlichen Kettenformeln zu Grunde liegt, voraussehen lässt, ist es nicht nur zulässig, sondern geboten, bei dieser zu bleiben, um sie erst dann zu der weniger einfachen Annahme verschiedener Verbindungsarten zu erweitern, wenn die Beobachtungen dieses nothwendig machen. Dass diese Erweiterung sich auch äusserlich leicht und ohne Schwierigkeit vollziehen lassen würde, lehrt schon ein Blick auf obige einander so ähnliche Formeln, welche der einen und der anderen Auffassung zum Ausdrucke dienen.

§ 118.

Erreicht die Anzahl der einwerthigen Atome in der Verbindung nicht ihren Maximalwerth, ist also

$$n < 2n_4 + 2\,,$$

so wird die Anzahl der möglichen Isomerien noch grösser, mögen nun ungesättigte Affinitäten oder doppelte Verkettung der Kohlenstoffatome auftreten.

Bei ungesättigten Affinitäten ist die Anzahl der möglichen isomeren Stoffe so gross, wie sie sein würde,

---

*) Kurzes Lehrb., S. 242.

**) s. § 168.

wenn dieselbe Anzahl von Verwandtschaftseinheiten durch eine besondere Art von einwerthigen Atomen gesättigt wäre. So ist z. B. die Anzahl der möglich erscheinenden Verbindungen C_nH_{2n} mit zwei ungesättigten Einheiten so gross, wie die der Verbindungen $C_nH_{2n}Cl_2$, oder es kann, allgemein ausgedrückt, so viele verschiedene Stoffe C_nH_{2n+2-x} geben, wie Verbindungen $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$ möglich sind.

Bei doppelter Bindung der C-atome ist die Anzahl etwas geringer, da die sich gegenseitig bindenden Affinitäten nicht einem und demselben Atome angehören können. Nach der Ansicht mancher Chemiker sollen auch in der Regel nicht zwei ungesättigte Affinitäten gleichzeitig an einem und demselben Atome bestehen können. Indessen bestehen solche nachweislich an dem C-atome im Kohlenoxyd; ebenso an den Atomen des Dampfes von Quecksilber und Kadmium, so dass die Ausnahmen von jener vermutheten Regel jedenfalls sicherer zu erweisen sind als diese zweifelhafte Regel selbst.

Nimmt man ungesättigte Affinitäten an, so sind z. B. zwei Verbindungen C_2H_4 möglich, nämlich:

$$*H_2C\text{--}CH_2* \text{ und } H_3C\text{--}CH ** ;$$

bei doppelter Bindung dagegen nur eine:

$$H_2C{=}CH_2 .$$

Dass in Wirklichkeit nur eine Verbindung C_2H_4, das Aethylen, bekannt ist, und alle Versuche fehlschlugen, die isomere, das Aethyliden, darzustellen, spricht sehr für die Ansicht, welche im Aethylen nicht freie Verwandtschaften, sondern doppelte Bindung annimmt.

§ 119.

Die Verbindungen des Kohlenstoffes mit zweiwerthigen Elementen sind nicht entfernt so zahlreich wie die mit einwerthigen. Es gehören hierher die Carbonate und Oxalate der zweiwerthigen Metalle, deren Molekulargewichte aber bis jetzt nicht bestimmbar sind. Bekannt dagegen ist das Molekulargewicht folgender leicht flüchtiger Verbindungen:

CO, Kohlenoxyd,	CO_2, Kohlensäureanhydrid,
COS, Kohlenoxysulfid,	CS_2, Schwefelkohlenstoff.

Im Kohlenoxyde bleiben zwei Verwandtschaften des vierwerthigen Kohlenstoffes ungesättigt, in den drei anderen reichen die Ver-

wandtschaften der zwei zweiwerthigen Atome gerade aus zur Sättigung des einen vierwerthigen C-atomes.

Es ist zu bemerken, dass der Theorie nach Verbindungen des Kohlenstoffes mit sehr vielen zweiwerthigen Atomen möglich erscheinen, da diese durch Vereinigung unter sich eine beliebig lange Kette bilden könnten, dass aber solche Verbindungen nicht dargestellt, und demnach vielleicht auch nicht möglich sind.

Die Zahl der Kohlenstoffverbindungen, welche gleichzeitig ein- und zweiwerthige Atome enthalten, ist wieder sehr gross und erfordert eingehendere Betrachtung. Die zweiwerthigen Atome können in verschiedener Weise gebunden werden:

1) Das zweiwerthige Atom, z. B. ein Sauerstoffatom, sättigt zwei Verwandtschaften eines und desselben C-atomes:

$$O \!=\! C\!=\; .$$

2) Es sättigt je eine Verwandtschaft zweier schon mit einander unmittelbar oder mittelbar verbundener C-atome:

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} | \quad\; | \\ -C-C- \\ | \quad\; | \\ -C \;\; O \\ | \end{array}$$

In beiden Fällen vermindert sich die Anzahl der möglicherweise in der Verbindung enthaltenen einwerthigen Atome um je 2 für jedes eintretende zweiwerthige Atom. Es ist also in diesen Fällen:

$$n_1 \leqq 2n_4 - 2n_2 + 2 \, .$$

3) Das zweiwerthige Atom verkettet zwei beliebige andere Atome mit einander, welche sonst weder mittelbar noch unmittelbar zusammenhängen, z. B.:

$$\begin{array}{c}|\\-C-O-H\\|\end{array} , \quad \begin{array}{c}| \qquad\quad |\\-C-O-N-\\| \qquad\quad |\end{array} , \quad \begin{array}{c}| \qquad\quad |\\-C-O-C-\\| \qquad\quad |\end{array}$$

In diesem Falle wird die Anzahl der für die Bindung von einwerthigen Elementen verfügbaren Verwandtschaften durch den Eintritt zweiwerthiger Atome nicht vermindert; es ist also

$$n_1 \leqq 2n_4 + 2 \, ,$$

d. h. die Anzahl der einwerthigen ist unabhängig von der z[illegible]higen Atome.

§ 120.

Treten auch **dreiwerthige Atome** in die Verbindung, so sind in ganz ähnlicher Weise verschiedene Fälle zu unterscheiden, die nach folgenden Schablonen leicht verständlich sind.

1) $N—C$ $\quad n_1 = 2n_4 - 3n_3 + 2$,

2) $—N—C—$

3) $=C—C=$ (durch N verbunden) $\quad$ } $n_1 = 2n_4 - n_3 + 2$,

4) $=N—C=$ $\quad n_1 = 2n_4 + n_3 + 2$.

Ob dabei die frei bleibenden Affinitäten der drei- und der vierwerthigen Atome durch ein- oder zweiwerthige Elemente gesättigt werden, ist im ganzen gleich; für letztere bleiben im wesentlichen die im vorigen Paragraphen erörterten Regeln bestehen.

Für **vierwerthige Atome anderer Elemente**, welche mit den C-atomen in Verbindung treten, sind natürlich dieselben Combinationsformen wie für diese möglich. In Wirklichkeit scheint aber sowohl bei den drei- wie bei den vierwerthigen der bei dem Kohlenstoffe verhältnissmässig seltene Fall häufiger vorzukommen, dass ein solches Atom durch jede seiner Affinitäten ein Kohlenstoffatom bindet und so zu einem Knotenpunkte wird, in welchem drei oder vier Ketten zusammenlaufen:

$$\begin{array}{ccc} & & \\ C & — N — & C \\ & | & \\ & C & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & C & \\ & | & \\ C & — Si — & C \\ & | & \\ & C & \end{array}$$

Neben diesen Verbindungen finden sich zahlreich auch solche, n denen die Affinitäten der mit dem Kohlenstoffe verbundenen Atome zum Theil durch einwerthige, und andere, in welchen sie um Theil durch zweiwerthige Elemente gesättigt sind. In letzterem alle fehlt aber oft die Flüchtigkeit und damit die sichere Kenntniss es Molekulargewichtes.

§ 121.

Verbindungen unzweifelhaft fünfwerthiger Elemente it bekanntem Molekulargewichte kennen wir bis jetzt nur einige enige, von einem **sechswerthigen** nur eine einzige; nämlich e in § 90 unter V und VI aufgeführten. Mehrfache Verkettungen eser Elemente sind nicht bekannt. Die beiden Typen sind ihrer

Seltenheit wegen von geringerer Bedeutung als die vier ersten, welche im folgenden vorzugsweise berücksichtigt werden sollen.

§ 122.

Die theoretische Betrachtung der möglichen Combinationsformen der Atome zeigt, dass viele der in früheren Zeiten für manche Stoffe aufgestellten und damals allgemein als richtig anerkannten Constitutionsformeln ganz unzulässig sind. Dies gilt z. B. von fast allen Annahmen der von Gay-Lussac zuerst aufgestellten, besonders von Dumas entwickelten und vertheidigten sogenannten „Aetherintheorie"*), nach welchen in einer ganzen Reihe von Verbindungen des Kohlenstoffes die von Berzelius**) mit dem Namen „Aetherin" belegte Atomgruppe C_4H_8 in Verbindung mit anderen Atomgruppen enthalten sein sollte. Diese Atomgruppe, die jetzt, halb so gross genommen, gewöhnlich Aethylen genannt wird, hat allerdings auch nach heutigen Ansichten noch zwei verfügbare Affinitäten; denn es ist für sie $n_4 = 4$ und $n_1 = 8$, folglich

$$n_1 < 2n_4 + 2 = 10 .$$

Aber die Atomgruppen, mit denen man sie verbunden sein liess, waren zum grossen Theile solche, die aller Affinitäten der in ihnen enthaltenen Atome bedürfen, um den inneren Zusammenhang ihrer Molekeln zu bewerkstelligen, so dass deren keine übrig sind, durch welche die Verkettung mit dem Aethylen geschehen könnte. Folgende Beispiele werden genügen, dieses zu zeigen. Nach der Aetherintheorie war:

Chloraethyl	C_4H_4 , HCl	oder	C_4H_8 , HCl , HCl ,
Aether	C_4H_4 , HO	"	C_4H_8 , H_2O ,
Alkohol	C_4H_4 , HO , HO	"	C_4H_8 , H_2O , H_2O ,
Schwefelaethyl	C_4H_4 , HS	"	C_4H_8 , H_2S ,
Mercaptan	C_4H_4 , HS , HS	"	C_4H_8 , H_2S , H_2S .

Die Gruppen:

$$H{-}Cl , H{-}O{-}H{-} , H{-}S{-}H$$

sind in sich geschlossen und besitzen keine Affinitäten zur Vereinigung unter einander oder mit dem Aetherin.

---

*) Ueber die Geschichte dieser Theorie s. Ladenburg, Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie, S. 129.

**) Berzelius, Jahresbericht Nr. 12, S. 303; Nr. 13, S. 192 und 197.

Näher den gegenwärtigen Ansichten stand schon die besonders von Berzelius und Liebig entwickelte „Aethyltheorie"*), die zwar auch solche Atomgruppen ohne nach aussen verwendbare Affinitäten als Bestandtheile der Verbindungen annahm, indessen doch in etwas geringerer Zahl. Nach dieser Theorie war:

Chloraethyl	C_4H_5 , Cl	oder	C_4H_{10} , Cl_2 ,
Aether	C_4H_5 , O	„	C_4H_{10} , O ,
Alkohol	C_4H_5 , O , HO	„	C_4H_{10} , O , H_2O ,
Schwefelaethyl	C_4H_5 , S	„	C_4H_{10} , S ,
Mercaptan	C_4H_5 , S , HS	„	C_4H_{10} , S , H_2S .

Die Formeln für Aether und Schwefelaethyl sind mit den gegenwärtig gebrauchten fast identisch, wenn sie auch nicht ganz denselben Sinn haben wie diese; in den anderen Formeln finden sich die Gruppen ohne äusserlich verwendbare Affinitäten, wie $H{-}O{-}H$ und $H{-}S{-}H$, wenigstens nicht doppelt.

Dass aber solche Gruppen überhaupt vorkommen, bildet einen der Hauptgegensätze aller älteren Theorien gegen die gegenwärtige Theorie der Atomverkettung. Früher nahm man an, dass jede beliebige Gruppe von Atomen das Vermögen besitze, sich mit unter geeigneten Umständen neu hinzutretenden Atomen zu verbinden, ohne dabei eines ihrer Atome zu verlieren. Jetzt schreiben wir diese Fähigkeit nur solchen Atomgruppen zu, welche (nach § 106, S. 227) der Bedingung

$$n_1 < n_3 + 2n_4 + 2$$

genügen, während sie allen denen abgeht, für welche die Beziehung

$$n_1 = n_3 + 2n_4 + 2$$

Geltung hat.

Letztere gilt aber für fast alle von der älteren Aethyltheorie angenommenen Atomgruppen; denn es ist für

C_4H_{10}	$n_1 = 10 = 2n_4 + 2$,	H_2O	$n_1 = 2$
$C_4H_{10}O$	„ „ „ „	H_2S	„ „
$C_4H_{10}S$	„ „ „ „	Cl_2	„ „

Diese Atomgruppen haben also nicht die Eigenschaften von „Radicalen", d. h. sie besitzen keine verfügbaren Affinitäten, wenigstens nicht solche, welche den Zusammenhang der Atome auch in den Molekeln gasförmiger Stoffe zu bewirken und zu erhalten im Stande sind. Ob und wie weit solche Atomgruppen in starren oder tropfbaren Substanzen als Bestandtheile angenommen werden

*) s. Ladenburg, a. a. O. S. 138 ff.; Berzelius, Jahr.-Ber. Nr. **13**, S. 196.

können, werden wir weiter unten besprechen. Sie als nähere Bestandtheile von unzersetzt flüchtigen Verbindungen anzusehen, würde nur möglich sein, wenn man die in den letzten Jahren gewonnene Einsicht in die Wirkungsart der chemischen Affinitäten vollständig ignoriren wollte. Es ist daher nicht mehr zulässig, das sogenannte Hydrat einer flüchtigen Säure als eine Verbindung von Wasser und wasserfreier Säure, einen Alkohol als Verbindung von Wasser und Aether, einen Ester oder Säureaether als eine solche von Säureanhydrid und oxydischem Aether zu betrachten, z. B.:

Essigsäure	$H\,O, C_4H_3O_3$	oder	$H_2\,O, C_4H_6O_3$,
Alkohol	$H\,O, C_4H_5O$	„	$H_2\,O, C_4H_{10}O$,
Essigäther	$C_4H_5O, C_4H_3O_3$	„	$C_4H_{10}O, C_4H_6O_3$.

Diese und ähnliche Constitutionsformeln, welche in den meisten Verbindungen zwei (oder mehre) in sich geschlossene Gruppen von Atomen annahmen und deshalb den Namen der „dualistischen“ Formeln erhielten, sind heute unhaltbar und daher durch einheitliche, sogenannte „unitare“ Formeln ersetzt worden. Diese Veränderung erscheint auf den ersten Blick sehr durchgreifend, ist aber im Grunde doch nicht gross, da die neuen Formeln aus den älteren alles beibehalten, was geeignet ist, dem Verhalten der Stoffe einen passenden Ausdruck zu geben.

Während man z. B. früher in den Stoffen, welche leicht zur Bildung von Wasser Anlass geben, die Atomgruppe H_2O, d. i. Wasser, fertig gebildet annahm, ist man jetzt der Ansicht, dass in denselben nur die Gruppe $H-O$ *, „Hydroxyl“ vorkommt, welche leicht durch Aufnahme eines Wasserstoffatomes in Wasser übergeht. So ist z. B.:

	dualistisch:	unitar:
Alkohol	C_4H_{10}, O, H_2O	CH_3-CH_2-O-H
Aether	C_4H_{10}, O	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
Essigsäure	C_4H_6, O_3, H_2O	$CH_3-CO-O-H$
Essigäther	$C_4H_6, O_3, C_4H_{10}, O$	$CH_3-CO-O-CH_2-CH_3$.

Dass die ältere Ansicht, nach welcher die sogenannten Säurehydrate Verbindungen von wasserfreier Säure und Wasser, die Salze von Säure und Metalloxyd sein sollten, mit den modernen Theorien unvereinbar ist, nähert die letzteren der Davy'schen Theorie der Wasserstoffsäuren. Der Unterschied besteht nur darin, dass Davy dem durch Metalle vertretbaren Wasserstoffe alle übrigen in der Verbindung enthaltenen Atome als ein Ganzes entgegensetzte, während wir jetzt dieselben als eine gegliederte Gruppe

betrachten. Die Lehre Davy's ist vollständig in die modernen Anschauungen aufgenommen, aber diese gehen weiter und enthalten mehr als jene.

Auch in dem typischen Systeme Gerhardt's, das zunächst an die Stelle des auf die dualistische Hypothese gestützten sogenannten electrochemischen Systemes trat, fanden sich noch einige wenige Radicale ohne zur Anreihung neuer Atome verwendbare Affinitäten, deren Annahme erst später, als das Gesetz der Atomverkettung erkannt worden war, als unzulässig aufgegeben wurde. Es ist daher begreiflich, dass die Typenlehre für sich allein nicht im Stande war, den Dualismus völlig zu besiegen, da sie von seinem wesentlichsten, wenn nicht einzigen Fehler selbst nicht ganz frei war. Erst nachdem sie in der Hypothese der Atomverkettung ihren einheitlichen geistigen Inhalt gewonnen, ist sie in veränderter Gestalt Siegerin geblieben.

§ 123.

Die kritische Negation des Dualismus und anderer der Theorie der Atomverkettung widerstreitender Ansichten folgt unmittelbar aus der theoretischen Betrachtung der möglichen Combinationen der Atome; sie bedarf daher keiner weiteren experimentellen Stütze und hat nur in soweit eine empirische Grundlage, als eine solche der Hypothese der Atomverkettung selbst zukommt, welche allerdings aus tausendfachen Beobachtungen abstrahirt ist.

Die theoretische Entwickelung der Consequenzen dieser Hypothese genügt auch noch zur Ermittelung der Atomverkettung in solchen Verbindungen von bekannter Zusammensetzung und bekanntem Molekulargewichte, für welche theoretisch nur eine einzige Art der Combination der Atome möglich erscheint. So ist z. B. die Anordnung der Atome oder, wie man sich auszudrücken pflegt, die Constitution oder Structur für Verbindungen wie CH_4, CH_3Cl, C_2H_6, C_2H_5Cl, C_3H_8 u. s. w. ohne weiteres gegeben, sobald man die der ganzen Theorie der Atomverkettung zu Grunde gelegte Hypothese anerkennt. Die Formeln dieser Verbindungen sind eindeutig.

Sobald aber mehre isomere Verbindungen für eine bestimmte Zusammensetzung der Molekel möglich sind, ist die theoretische Betrachtung nur eine Vorarbeit; die Entscheidung ist, wie schon § 111 angegeben wurde, auf experimentellem Wege zu suchen.

Wir wollen jetzt die hauptsächlichsten Methoden darlegen, welche gegenwärtig zur Erkennung der Atomverkettung benutzt

werden. Diese Methoden gründen sich wesentlich auf die Kenntniss der Entstehung und des Zerfalles der chemischen Verbindungen, sowie auf die Kenntniss des sonstigen chemischen Verhaltens und der physikalischen Eigenschaften derselben.

Die erste Untersuchungsmethode, welche in Anwendung kommt, um zu ermitteln, welche von mehren möglichen isomeren Verbindungen wir vor uns haben, ist wesentlich darauf gerichtet, die Kette der Atome in einzelne Stücke zu zerlegen und aus diesen Stücken wieder zusammenzusetzen. Man macht dabei die nicht immer gerechtfertigte, aber, so lange keine Gegengründe vorliegen, doch wahrscheinlichste Unterstellung, dass diejenigen Atome, welche als eine zusammenhängende Kette bei der Zersetzung einer Verbindung aus dieser austreten, auch in derselben schon mit einander in unmittelbarem Zusammenhange waren, und dass eine zusammenhängende Kette von Atomen, welche aus einer Verbindung in eine andere übertritt, bei diesem Uebertritte die Reihenfolge ihrer Atome in der Regel nicht ändere. Ferner nimmt man an, dass, wenn aus einer Verbindung ein Atom oder eine Kette von Atomen austritt, während gleichzeitig ein anderes mit derselben Anzahl freier Affinitäten begabtes Atom oder eine andere solche Atomkette eintritt, dann in der Regel der eintretende Theil die Stelle der austretenden einnehme und nicht etwa andere Theile der ursprünglichen Verbindung verdränge oder ersetze.

Diese Voraussetzungen sind nicht immer zutreffend, in manchen Fällen nachweislich unzulässig; aber es giebt Hülfsmittel zur Prüfung ihrer Zulässigkeit. Diese werden durch die Untersuchung der Abhängigkeit gewonnen, in welcher die Eigenschaften der Verbindungen von ihrem inneren Gefüge stehen. Die Erforschung dieser Abhängigkeit liefert daher der theoretischen Chemie die zweite Untersuchungsmethode, welche der ersten an Wichtigkeit nicht nachsteht. Dieser gilt als unbezweifelt richtiger Grundsatz, dass gleiche oder ähnliche Eigenschaften durch gleiches oder ähnliches Gefüge bedingt seien; dass, mit anderen Worten, eine gleiche Wirkung auf eine gleiche Ursache zurückschliessen lasse. Das Bestreben, die Wechselbeziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften der Stoffe zu erforschen, hat im Laufe unseres Jahrhunderts und besonders in den letzten fünfzig Jahren der Wissenschaft ganz neue, bis dahin

unbekannte Arbeitsfelder erschlossen, die jetzt ein weites Grenzgebiet zwischen den Schwesterwissenschaften der Physik und Chemie bilden. Und doch stehen wir kaum in den allerersten Anfängen dieser so umfangreichen als mühsamen, aber auch belohnenden Forschungen.

Bisher sind die zur Erforschung der Atomverkettung dienenden Untersuchungsmethoden fast einzig auf die Kohlenstoffverbindungen angewandt und für diese ausgebildet worden. Die grosse Zahl dieser Verbindungen, die Häufigkeit der Isomerien unter ihnen drängten mit Nothwendigkeit auf die Ausbildung dieser Methoden, ohne welche eine geordnete Uebersicht der vielen bekannten Kohlenstoffverbindungen gar nicht mehr möglich erschien. Trotz ihrer noch sehr unvollkommenen Entwickelung würde der Versuch einer auch nur annähernd vollständigen Darlegung der jetzigen Leistungsfähigkeit dieser Methoden die Grenzen dieser Schrift weit überschreiten. Wir müssen uns daher darauf beschränken, das Wesen dieser Methoden an einigen Beispielen zu erläutern.

§ 124.

Das erste Hülfsmittel, die Zerlegung und Wiederzusammensetzung der Atomkette, wird derart angewendet, dass man die Verbindung unbekannter Constitution in solche, deren Atomordnung bekannt ist, zu zerspalten und aus diesen wieder zusammenzufügen sucht. Um aber die ganze Kette der Atome vollständig zu übersehen und demnach die Ordnung derselben vollständig angeben zu können, ist es meistens erforderlich, dass eine grössere Zahl von Zersetzungen und Neubildungen der Substanz bekannt sei. Die Kette muss an verschiedenen Stellen gespalten und aus den einzelnen Gliedern, in die sie zerlegt worden, wieder zusammengesetzt werden. Es ist daher in der Regel eine sehr umfassende experimentelle Forschung nothwendig, ehe die Constitution einer Substanz mit Sicherheit erkannt wird. Ist aber die Forschung hinreichend weit gediehen, so gelingt auch regelmässig die Feststellung der atomistischen Constitution.

Besonders auf die Zusammensetzung der Kette aus den einzelnen Gliedern, die für ein besonders beweisendes Hülfsmittel gilt, wird grosser Werth gelegt. Geschieht die Zusammenfügung zweier Ketten so, dass sich zwei Kohlenstoffatome mit einander vereinen, so wird die Bildung der Verbindung als eine „Synthese im engeren Sinne“ bezeichnet.

Um die Anwendung dieser Hülfsmittel zu zeigen, wählen wir als Beispiel zunächst die Stoffe, deren Molekel nach Dampfdichte und Analyse zu C_2H_6O gefunden wurde. Für eine solche Verbindung ergeben sich nur zwei verschiedene Möglichkeiten der Atomcombination:

$$CH_3-CH_2-O-H \text{ und } CH_3-O-CH_3 .$$

In der That kennen wir zwei isomere Verbindungen der angegebenen Zusammensetzung, den Alkohol und den Methylaether. Die Wahl ist in diesem Falle nicht schwer. Nur in der ersten der beiden möglichen Schablonen befindet sich ein H in einer anderen Stellung als die übrigen, und zwar in Verbindung mit Sauerstoff als „Hydroxyl" $H-O-$. Wir geben dem Alkohol diese Formel, weil in ihm ein Wasserstoffatom ein von den übrigen abweichendes Verhalten zeigt, z. B. leicht durch Metalle, welche wie Natrium grosse Neigung haben, sich mit Sauerstoff zu verbinden, vertreten wird:

$$\underset{\text{Alkohol}}{2\,(C_2H_5\,O\,H)} + Na_2 = \underset{\text{Natriumalkoholat}}{2\,(C_2H_5\,O\,Na)} + H_2 ;$$

weil dieses Wasserstoffatom in vielen Reactionen zusammen mit dem Sauerstoffatome abgespalten wird, z. B.:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chloraethyl}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Wasser}}{HOH} ;$$

und weil die Formel des bei der letzteren Umsetzung entstehenden Chloraethyles C_2H_5Cl eindeutig ist; denn das Chloraethyl kann der Theorie nach nur zusammengesetzt sein nach der Schablone:

$$H_3C-H_2C-Cl ,$$

und ist, wie Schorlemmer älteren irrigen Beobachtungen gegenüber gezeigt hat*), nicht isomer, sondern identisch mit dem durch Substitution von Cl für H aus dem Kohlenwasserstoffe C_2H_6 entstehenden Produkte. Da es aus dem Alkohol entsteht, indem OH aus- und Cl eintritt, so nehmen wir an, dass das Hydroxyl sich an der Stelle befunden habe, welche hernach von Cl eingenommen wird, dass folglich die Atomverkettung im Alkohol ausgedrückt werde durch die Formel:

$$H_3C-H_2C-O-H ,$$

und die Einwirkung von HCl auf denselben durch das Schema:

$$H_3C-H_2C-O-H + H-Cl = H_3C-H_2C-Cl + H-O-H .$$

---

*) C. Schorlemmer, Lieb. Ann. 1864, **131**, 76 und **132**, 234.

Nehmen wir demnach für den Alkohol diese Atomordnung an, so bleibt für den ihm isomeren Methyläther nur die zweite einzig noch mögliche Anordnung übrig, in welcher die C-atome nicht unmittelbar, sondern nur durch Vermittelung des O-atomes zusammenhängen. Dass diese Art der Atomverkettung ihm wirklich zukomme, lässt sich aus seinem Verhalten leicht ableiten. Zwar ist die Kette seiner Atome schwierig zu spalten, jedoch leicht aus ihren einzelnen Gliedern zusammenzusetzen. Der Methyläther entsteht durch mancherlei Einwirkungen mittelbar oder unmittelbar aus dem Holzgeiste CH_4O, dessen Formel eindeutig ist, für den also Isomerien nicht möglich sind. Durch Einwirkung von Kalium z. B. entsteht aus dem Holzgeiste: das Kaliummethylat:

$$CH_3{-}O{-}H \qquad\qquad CH_3{-}O{-}K\,;$$

durch Einwirkung von HJ das Jodmethyl:

$$\underset{\text{Holzgeist}}{CH_3{-}O{-}H} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{HJ} = \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3{-}J} + \underset{\text{Wasser.}}{H{-}O{-}H}\,.$$

Das Jodmethyl wirkt auf das Kaliummethylat nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliummethylat}}{CH_3{-}O{-}K} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} = \underset{\text{Methyläther}}{CH_3{-}O{-}CH_3} + \underset{\text{Jodkalium.}}{KJ}$$

Der Methyläther entsteht also, wie die ihm beigelegte Schablone es ausdrückt, wirklich aus zweimal der Atomgruppe CH_3, welche „Methyl" genannt wird, und einem aus dem Hydroxyl des Holzgeistes herrührenden, die beiden Methylgruppen verkettenden Sauerstoffatome. Diese und ähnliche Umsetzungen bestätigen also die Richtigkeit der über die Constitution des Methyläthers gemachten Annahme und damit indirekt auch die der anderen für den Alkohol gemachten.

§ 125.

Etwas weniger einfach gestaltet sich schon die Aufgabe, die Constitution oder Structur der Essigsäuremolekel anzugeben, deren Zusammensetzung durch $C_2H_4O_2$ ausgedrückt wird. In dieser ist $n_1 = 4$ und $2n_4 + 2 = 6$, folglich sind zwei freie Affinitäten oder doppelte Bindungen der Atome möglich. Dieser Umstand bringt die Anzahl der theoretisch denkbaren Isomerien auf einige dreissig. Da aber die Molekel der Essigsäure kein Atom mehr aufnimmt, ohne dass dafür ein anderes austräte, so darf man die Annahme freier Affinitäten ausschliessen und nur doppelte Bindung der Atome annehmen. Dann bleibt immer noch die Möglichkeit von 10 isomeren Verbindungen der angegebenen Zu-

sammensetzung, während ihrer erst zwei genau bekannt sind, die Essigsäure und der Ameisensäuremethylester.

Um nun unter den 10 möglichen Constitutionsformeln diejenige aufzufinden, welche die Structur der Essigsäure darstellt, haben wir die Eigenschaften und das Verhalten dieser Verbindung genau zu studiren und zu ermitteln, wo und wie sich ihre Atomkette zerreissen und wieder zusammensetzen lässt.

Die Essigsäure $C_2H_4O_2$ entsteht aus dem Alkohol CH_3-CH_2-OH durch Eintritt von O für H_2. Es fragt sich, welche zwei Wasserstoffatome durch das eintretende Sauerstoffatom ersetzt werden. Das im Hydroxyl enthaltene H kann nicht unter denselben sein; denn auch in der Essigsäure unterscheidet sich eines der Wasserstoffatome in seinem Verhalten sehr wesentlich von den übrigen. Dasselbe wird z. B. sehr leicht durch Metallatome und fast ebenso leicht durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt. Diese und ähnliche Beobachtungen lassen keinen Zweifel darüber, dass das eine Wasserstoffatom der Essigsäure an Sauerstoff, die drei anderen an Kohlenstoff gebunden sind. Daraus folgt, dass das eine Sauerstoffatom wie im Alkohol in der Gruppe Hydroxyl $-O-H$ enthalten ist. In der That lässt sich von der Molekel der Essigsäure, ebenso wie von der des Alkohols, das eine Sauerstoffatom leicht zusammen mit dem eigenthümlich sich verhaltenden Wasserstoffatome abspalten, und zwar oft durch eine und dieselbe Einwirkung, z. B.:

Alkohol: $C_2H_6O + PCl_5 = C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl$,
Essigsäure: $C_2H_4O_2 + PCl_5 = C_2H_3OCl + POCl_3 + HCl$.

Diese und ähnliche Vergleichungen veranlassten schon Gerhardt, für beide Stoffe analoge Formeln aufzustellen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Alkohol, Essigsäure,

in welchen die Radicale „Aethyl" C_2H_5 und „Acetyl" C_2H_3O einander entsprechen. Für ersteres ergiebt sich die Atomverkettung von selbst, da nur eine einzige Combination möglich ist. In der Essigsäure war schon früh „Methyl" als Bestandtheil oder „Paarling" angenommen worden, nach Berzelius*) gepaart mit Oxal-

*) Lehrb., 5. deutsche Aufl. 1, 709 (1843); vergl. auch Jahresber. N. f. 1844, S. 95 u. 431.

säure, nach Kolbe*) mit Kohlenstoff, nach Gerhardt**) mit Kohlenoxyd. Unter Benutzung dieser Annahme ist die Atomverkettung des Acetyles in der heutigen Anschauungsweise von Kekulé***), der sich um diese Art der Forschung grosses Verdienst erworben hat, nach einem Gedankengange aufgestellt worden, mit dem in den Grundzügen der folgende sehr nahe übereinkommt.

Durch trockene Destillation eines Acetates mit einem Alkalihydrate wird die Kette der Atome so gespalten, dass die Hälfte des Kohlenstoffes, also ein Atom, in Verbindung mit Wasserstoff als Grubengas, CH_4, abgetrennt wird, während das zweite C-atom mit allem Sauerstoffe und dem Metalle in Verbindung bleibt, und auch noch Metall und Sauerstoff des Hydrates bindet. Es ist darnach wahrscheinlich, dass das eine C-atom näher mit dem Metalle und dem Sauerstoffe, das andere wesentlich mit dem Wasserstoffe des Acetates in Verbindung sei. Man kommt dadurch zu folgender Kette für die Essigsäure:

$$H_3C{-}CO{-}O{-}H\,,$$

welche durch das ganze Verhalten dieses Stoffes bestätigt wird, z. B. durch folgende Zersetzungen:

$$\left.\begin{matrix} H_3C \vdots CO{-}O{-}Na \\ H \vdots O{-}Na \end{matrix}\right\} = H_4C + NaO{-}CO{-}ONa$$

Acetat u. Hydrat = Grubengas u. Carbonat;

$$\left.\begin{matrix} H_3C{-}CO \vdots O{-}Na \\ H \vdots CO{-}O{-}Na \end{matrix}\right\} = H_3C{-}CO{-}H + NaO{-}CO{-}ONa$$

Acetat u. Formiat = Aldehyd u. Carbonat;

$$\left.\begin{matrix} H_3C{-}CO \vdots O{-}Na \\ H_3C \vdots CO{-}O{-}Na \end{matrix}\right\} = H_3C{-}CO{-}CH_3 + NaO{-}CO{-}ONa$$

Acetat u. Acetat = Aceton u. Carbonat.

Wie die chemischen, so sprechen auch die physikalischen Eigenschaften der Essigsäure und ihrer Salze, wie wir weiter unten sehen werden, so sehr für die Annahme gerade dieser Atomverkettung, dass eine andere Annahme nicht mehr zulässig scheint.

---

*) Handwörterb. der rein. u. angew. Chemie, **6**, 807 (1855 geschrieben); vergl. a. Lieb. Ann. 1860, **113**, 297.

) Traité de chim. org., **4, 672.

***) Lehrb. d. organ. Chemie, **1**, 521.

Durch ähnliche Ueberlegungen lässt sich zeigen, dass dem mit der Essigsäure isomeren Ameisensäuremethylester die durch

$$H_3C\text{--}O\text{--}CO\text{--}H$$

ausgedrückte Constitution zukommt. Ausser diesen beiden Verbindungen ist nur noch eine dritte die Gruppe $-CO-$ enthaltende isomere Verbindung möglich, der Aldehyd der Glycolsäure*):

$$H\text{--}O\text{--}CH_2\text{--}CO\text{--}H\,.$$

Denkbar sind ausserdem noch vier ringförmige Anordnungen der Atome und noch drei Combinationen, in denen doppelte Verbindung der zwei C-atome $\overline{\underline{\,}}C\overline{\underline{\,}}C\overline{\underline{\,}}$ vorkommen würde. Ob aber allen diesen denkbaren Combinationen wirklich mögliche Gleichgewichtslagen der Atome entsprechen, ist für jetzt nicht zu entscheiden.

§ 126.

Die schon bei einem verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Stoffe, wie es die Essigsäure ist, nicht geringe Schwierigkeit, die Anordnung und Reihenfolge der Atome mit einiger Sicherheit zu ermitteln, wächst sehr bedeutend mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome. So kennen wir z. B. viele flüchtige einbasische organische Säuren, welche gleich der Essigsäure nur zwei Sauerstoffatome und ausserdem nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Da dieselben durchweg analoge Zersetzungen wie jene erleiden, so wird auch in ihnen Carboxyl:

$$*\text{--}CO\text{--}OH$$

angenommen, verbunden mit einem Kohlenwasserstoffe. Aber nur noch für die Propionsäure:

$$C_3H\,O_2 = CH_3\text{--}CH_2\text{--}CO\text{--}OH$$

ist die Atomverkettung dieses Kohlenwasserstoffradicales (hier Aethyl) eindeutig bestimmt. Für alle anderen hierhergehörigen Säuren bedarf ihre Ermittelung einer besonderen Untersuchung, die oft recht schwierig ist.

In manchen Fällen aber vereinfacht sich die Sache ganz ausserordentlich dadurch, dass die Spaltung der Atomkette diese zwar nur in grössere Gruppen von Atomen zerlegt, deren Anordnung jedoch bekannt oder mit grosser Wahrscheinlichkeit zu ermitteln ist, oder dadurch, dass sich die Verbindung aus solchen Gruppen zusammensetzen lässt. Die auffallendsten Beispiele dieser

---

*) Abeljanz, Lieb. Ann. 1872, **164**, 213 u. 223.

Art liefert die grosse Familie der sogenannten „aromatischen Verbindungen“, welche alle mindestens 6, und meist noch erheblich mehr Kohlenstoffatome in der Molekel enthalten, deren Zusammensetzungsart aber trotzdem in den letzten Jahren sehr bis ins Einzelne hat erforscht werden können. Die reichen und verhältnissmässig rasch gewonnenen Erfolge dieser Forschung zeugen von der grossen, für die Erweiterung der Wissenschaft förderlichen Fruchtbarkeit der Theorie der Atomverkettung, der es möglich war, die älteren, scheinbar abgeschlossenen classischen Arbeiten von Liebig und Wöhler über die Benzoylverbindungen*) und von Mitscherlich über das Benzin**) zu einer neuen, bis dahin nie geahnten Entwickelung zu führen. Die Theorie, welche von der Atomordnung in diesen sogenannten aromatischen Verbindungen Rechenschaft zu geben bestimmt ist, gründet sich auf die zuerst von Mitscherlich an der Benzoësäure beobachtete Thatsache, dass es gelingt, aus allen diesen Verbindungen eine Gruppe von sechs Kohlenstoffatomen, gewöhnlich in Verbindung mit höchstens sechs Atomen Wasserstoff abzuspalten, welche in sich fester als mit den übrigen etwa noch in den Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, da jene sechs Atome nicht von einander getrennt werden durch Einflüsse, welche alle anderen C-atome von ihnen abzuspalten vermögen.

So giebt z. B. bei der Destillation mit Kalkhydrat nicht nur die Benzoësäure, deren Zusammensetzung durch $C_7H_6O_2$ ausgedrückt wird, neben Calciumcarbonat Benzol, C_6H_6, sondern dieselben beiden Produkte liefert u. a. auch die Phthalsäure $C_8H_6O_4$ und die Honigsteinsäure $C_{12}H_6O_{12}$ nur in anderem Verhältniss:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Calciumhydrat}}{CaO_2H_2} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Carbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{OH_2},$$

$$\underset{\text{Phthalsäure}}{C_8H_6O_4} + \underset{''}{2CaO_2H_2} = \underset{''}{C_6H_6} + \underset{''}{2CaCO_3} + \underset{''}{2OH_2},$$

$$\underset{\text{Honigsteinsäure}}{C_{12}H_6O_{12}} + \underset{''}{6CaO_2H_2} = \underset{''}{C_6H_6} + \underset{''}{6CaCO_3} + \underset{''}{6OH_2};$$

und entsprechend verhalten sich viele Säuren und andere Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Substanzen. Umgekehrt lassen sich sehr viele dieser Substanzen wieder aus dem Benzol künstlich darstellen, indem man die abgespaltenen Atomketten demselben wieder anfügt.

*) Lieb. Ann. 1832, **3**, 249.

) Pogg. Ann. 1833, **29, 231.

Wegen dieser vielfachen Wechselbeziehungen wurde schon früh das Benzol häufig als ein in den s. g. aromatischen Verbindungen vorkommendes Radical betrachtet.

§ 127.

Der Theorie der Atomverkettung erwuchs die Aufgabe, von dem festen Zusammenhange und dem sonstigen besonderen Verhalten dieser aus 6 Kohlenstoffatomen gebildeten Gruppe eine genügende Rechenschaft zu geben. Zur Lösung dieser Aufgabe hat Kekulé*) eine sehr glücklich gewählte Hypothese aufgestellt, die bis jetzt durch das Verhalten der betreffenden Substanzen bestätigt wurde und darnach sich im wesentlichen mit den Thatsachen im Einklange befindet, selbst wenn sie, wie einige Chemiker wollen, geringe Veränderungen erfahren müsste.

Von vornherein scheint für eine Gruppe von 6 Atomen Kohlenstoff und 6 einwerthigen Atomen die Constitution, bei der ganz ausserordentlich grossen Anzahl möglicher Isomerien, kaum zu ermitteln zu sein. Das sorgfältige Studium des Benzoles und seiner Abkömmlinge hat aber die Zahl der wirklich zulässigen unter den überhaupt möglichen Atomgruppirungen so eingeschränkt, dass die Wahl nur noch zwischen einigen wenigen Möglichkkeiten übrig ist.

Aus dem Benzol kann durch Substitution von Chlor, Brom, Jod und anderen Atomen oder Atomketten für die Wasserstoffatome eine grosse Zahl von neuen Verbindungen dargestellt werden. Unter allen durch Ersatz eines einzigen Wasserstoffatomes entstehenden Substitutionsprodukten sind nun bis jetzt keine Isomerien beobachtet worden, obgleich solche bei den meisten anderen Kohlenwasserstoffen, selbst bei solchen mit nur 3 C-atomen regelmässig auftreten (vergl. § 116). Sobald aber ein zweites Wasserstoffatom durch ein Atom anderer Art ersetzt wird, treten Isomerien ein; jedoch sind bis jetzt nie mehr als drei verschiedene isomere Substitutionsprodukte dieser Art sicher beobachtet worden, gleichgültig ob die beiden für die zwei Wasserstoffatome substituirten anderen Atome oder Atomketten unter sich

*) Bullet. de la Société chim. [2] 1865, 3, 98; Zeitschr. f. Chemie 1[illegible]65, N. F. 1, 176; Kekulé, Lehrb. der organ. Chemie, Abschnitt „Aromatische Substanzen“, 2, 493 ff. Zur Geschichte dieser Hypothese s. Kekulé; Lieb. Ann. 1872, [illegible]

gleich- oder ungleichartig sind. Bei Vertretung dagegen von drei Wasserstoffatomen tritt der Unterschied ein, dass die Substitution verschiedenartiger Elemente die Zahl der Isomerien erhöht; doch sind die experimentellen Untersuchungen bis jetzt nicht weit genug geführt, um eine vollkommen sichere Entscheidung über die Maximalzahl dieser Isomerien zu ermöglichen.

Diese Ergebnisse der Beobachtungen führen, ihre völlige Richtigkeit vorausgesetzt, mit Nothwendigkeit zu dem Schlusse, dass

1) alle sechs im Benzol enthaltenen Wasserstoffatome, folglich auch die Kohlenstoffatome, an welchen jene haften, auf vollständig gleiche Weise gebunden sind, so dass es völlig gleichgültig ist, welches der Wasserstoffatome ersetzt wird; und dass
2) in Beziehung auf eines dieser Wasserstoffatome die fünf übrigen in drei verschiedenen Stellungen sich befinden, also einige unter diesen zu jenem ersten relativ gleichgestellt sind.

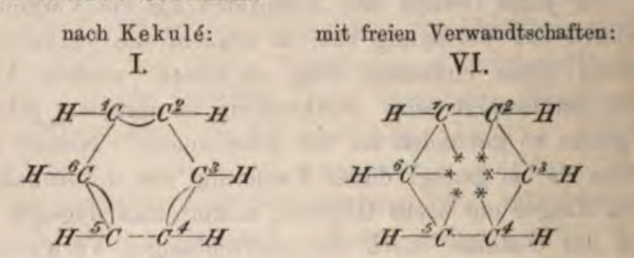
Diesen Forderungen vermag von allen an und für sich möglichen Hypothesen über die Atomverkettung des Benzoles nur die eine zu genügen, welche annimmt, dass alle 6 Wasserstoffatome gleichmässig auf alle 6 Kohlenstoffatome vertheilt sind, also je eins mit einem verbunden ist, und dass die so entstehenden sechs Atompaare CH eine in sich zurücklaufende, ringförmige Verkettung bilden. Da jedes C-atom drei Affinitäten für die Verbindung mit den anderen zur Verfügung hat, so braucht die Verkettung nicht nothwendig einen einfachen Ring zu bilden, sondern kann eine vielfache, netzförmige sein. Nothwendig ist nur, dass jedes C-atom in ihr genau so gebunden sei wie jedes andere. Nimmt man freie Affinitäten an, so genügt dieser Forderung nur die Annahme eines einfachen Ringes aus sechs Gliedern, nimmt man dagegen doppelte Bindung der C-atome durch die überschüssigen Verwandtschaften an, so genügen ihr nur 2 der überhaupt möglichen fünf ringförmigen Atomordnungen. Bezeichnen wir mit C^1, C^2, C^3 u. s. f. der Reihe nach die sechs C-atome und geben wir durch die entsprechenden an den Fuss des C gefügten Indices an, mit welchem anderen jedes derselben unmittelbar verbunden ist, so erhalten wir die fünf verschiedenen Combinationen:

I.	II.	III.	IV.	V.
C^1_{622} C^2_{131}	C^1_{622} C^2_{131}	C^1_{622} C^2_{131}	C^1_{623} C^2_{135}	C^1_{624} C^2_{135}
C^3_{244} C^4_{353}	C^3_{245} C^4_{356}	C^3_{246} C^4_{355}	C^6_{241} C^4_{356}	C^3_{246} C^4_{351}
C^5_{466} C^6_{515}	C^5_{463} C^6_{514}	C^5_{464} C^6_{513}	C^5_{462} C^6_{514}	C^5_{462} C^6_{513}

oder in graphischer Darstellung:

Diese Schemata sollen **nicht** die Meinung ausdrücken, dass die Atome räumlich im Kreise geordnet seien, sondern nur zeigen, mit welchen anderen Atomen jedes derselben unmittelbar verbunden angenommen wird. Räumlich könnten z. B. die Atome etwa so zu einander gestellt sein, wie die Ecken eines regulären Octaëders, in der Richtung von 9 von dessen 12 Kanten dann die die Atome bindenden Verwandtschaften wirksam sein würden.

Von den vorstehend aufgeführten Combinationen genügt nur die erste und die beiden letzten der, übrigens hin und wieder bestrittenen Forderung, dass alle *C*-atome vollständig gleichartig gebunden sein sollen. Kekulé hat unter ihnen der ersten den Vorzug gegeben, weil sie, soweit wir bis jetzt zu beurtheilen vermögen, die Isomerien der Substitutionsprodukte besser als die letzte erklärt. Mit der von ihm gewählten Schablone nahezu identisch ist die Annahme ringförmiger Verkettung und je einer freien Affinität an jedem Atome. Nach beiden wird die Constitution des Benzols ausgedrückt durch nachstehende Schemata:



Die Existenz von höchstens je drei isomeren Produkten de Substitution von zwei Atomen anderer Art für zwei Atome Wasse stoff erklärt sich nach beiden Schablonen, jedoch noch etwas ei facher nach der letzten. Gesetzt, es sei das *H* an C^1 ersetzt, s kann das zweite zu substituirende Atom (oder eine solche Ato gruppe) an fünf verschiedene *C* treten. Von diesen sind aber zwe nämlich C^2 und C^6 mit C^1 in unmittelbarer Verbindung; ein a sie tretendes Atom befindet sich also zu dem an C^1 gebunden in derselben relativen Lage, folglich werden beide Substitution produkte identisch sein. Das gleiche gilt von den an C^3 und

gebundenen Atomen, während das an C^4 eine besondere Stellung einnimmt. Wir haben also in Uebereinstimmung mit der Erfahrung drei verschiedene Substitutionsprodukte, in welchen die H ersetzt sind, an:

1) C^1 und entweder an C^2 oder an C^6,
2) C^1 „ „ „ C^3 „ „ C^5,
3) C^1 „ an C^4.

Für die Kekulé'sche Schablone in ihrer ersten Gestalt ist dies nicht ganz streng richtig, da in dieser Betrachtung kein Unterschied zwischen einfacher und doppelter Bindung der C-atome gemacht ist. Wird dieser Unterschied beachtet, so ist C^2 zu C^1 in anderer Lage, als dieses zu C^6 und entsprechend die zugehörigen Wasserstoffatome. Es müssten dann vier oder gar fünf verschiedene isomere Produkte zweifacher Substitution darstellbar sein, was der bisherigen Erfahrung widerspricht. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, hat Kekulé*) eine Hypothese aufgestellt, welche im wesentlichen auf die Annahme hinauskommt, jedes C-atom oscilire so, dass es abwechselnd mit seinen beiden Nachbarn in Verbindung oder Berührung sei.

Die Schablone mit sechs freien Verwandtschaften würde dagegen vollständig genügen und wäre ausserdem geeignet, die Thatsache zu erklären, dass mit dem Benzol sich sehr leicht noch 6 Chlor- oder Bromatome zu Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$ oder Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$ verbinden. Doch scheint, so weit wir bis jetzt urtheilen können, die von Kekulé bevorzugte dem weiter unten (§ 142) zu besprechenden optischen, IV und V dagegen dem thermischen (§ 143) Verhalten der aromatischen Verbindungen sich besser anzupassen.

Eine gewisse Analogie mit der oben unter V angegebenen Schablone zeigt die von Kolbe**) benutzte Benzolformel:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3$$

nach welcher das Benzol aus drei Molekeln Grubengas (Methan) entstanden gedacht wird, für deren Wasserstoffatome dreimal das dreiwerthige Radical „Methin", CH''', derartig substituirt sei, dass

*) Lieb. Ann. 1872, **162**, 86 ff.

**) In der oben (S. 249) citirten Einleitung zu dem Abschnitte „Aromatische Verbindungen".

jedes derselben in jedem Methan je ein Wasserstoffatom ersetze und somit jenem subordinirt sei. Diese Analogie zeigt sich darin, dass aus demselben dreifachen Grubengastypus sich durch Auflösung (s. § 99) leicht auch das Schema V herleiten lässt:

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. \overbrace{\overline{H\;H}\;\overline{H\;H}}^{C} \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad C\left\{\begin{matrix}(HC)\\H\end{matrix}\right. \overbrace{\quad}^{C} \left.\begin{matrix}H\;(CH)\\H\end{matrix}\right\}C \;\;(CH) \qquad \text{oder} \qquad \begin{matrix}(CH) & CH & (CH)\\ CH & & CH\\ & (CH) & \end{matrix}$$

Um die Identität mit Kolbe's Formel vollständig zu machen, müsste man in dieses Schema noch die Vorstellung einführen, dass von den sechs CH-Gruppen, aus welchen der Ring besteht, drei (nämlich die durch (CH) bezeichneten) als den drei anderen „subordinirt" zu betrachten seien (vergl. § 117).

Da aber aus dieser Annahme die Möglichkeit einer viel grösseren Zahl verschiedener Substitutionsprodukte folgen würde, als bekannt geworden sind, und alle vermeintlichen Beobachtungen solcher Isomeren sich bisher stets als irrthümlich herausgestellt haben, so erscheint die Hypothese unnöthig, und es entspricht den jetzt bekannten Thatsachen von allen von vorn herein möglich erschienenen am besten die von Kekulé bevorzugte Schablone I oder eine der ihr nahestehenden IV, V und VI. Damit ist selbstverständlich nicht gesagt, dass die Hypothese, welche drei der Kohlenstoffatome den anderen unterordnet, nachweislich unrichtig sei. Zu ihrer Anerkennung liegt nur so lange kein Anlass vor, als die einfachere Annahme den Thatsachen völlig gerecht zu werden vermag. Sollten künftige Beobachtungen aus dieser nicht mehr erklärt werden können, so würde sich die Ansicht Kekulé's leicht zu der Kolbe's erweitern lassen. Wenn jene vielleicht noch der Verbesserung bedürftig und jedenfalls, wie ihr Urheber selbst hervorhebt*), nichts anderes ist als eine ziemlich wahrscheinliche Hypothese, so hat sie doch schon bisher die Erkenntniss der Atomordnung in den aromatischen Verbindungen sehr erleichtert.

Nachdem die Constitution jener Gruppe von 6 C-atomen im wesentlichen richtig erkannt worden, handelt es sich weiter nur noch um die Ermittelung der Stellen, an welchen für die Wasserstoffatome andere Atome oder Atomketten substituirt werden, und um die Ordnung der Atome in diesen substituirten Ketten.

*) a. a. O. Lehrb. 2, 518.

§ 128.

Die aromatischen Verbindungen erscheinen darnach als Benzol, in welchem die Wasserstoffatome alle oder zum Theil durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind, das Phenol z. B. als Hydroxyl-Benzol C_6H_5-OH, die Benzoësäure als Carboxyl-Benzol C_6H_5-CO-OH, das Anilin als Amido-Benzol C_6H_5-NH_2 u. s. w. Die Atomverkettung dieser Verbindungen ist darnach genau ebenso leicht und ganz nach denselben Methoden zu ermitteln, wie die vieler an Kohlenstoff viel ärmerer Verbindungen, z. B. des Holzgeistes CH_3-OH, der Essigsäure CH_3-CO-OH und des Methylamines CH_3-NH_2. Die Structur der Gruppe Phenyl C_6H_5 ist jetzt ziemlich ebenso eindeutig bestimmt, wie die der unbedingt eindeutigen Gruppe Methyl CH_3. Ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen beiden Atomgruppen tritt aber sogleich hervor, sobald man die Produkte weiterer Substitutionen in Betracht zieht. Tritt z. B. in die Essigsäure ein Cl für ein H des Methyles ein, so entsteht nur eine Monochloressigsäure, welche (abgesehen von dem s. g. essigsauren Chlor) keine Isomere hat, während durch Substitution von einem Cl für ein H des Phenyles aus der Benzoësäure drei durchaus verschiedene isomere Monochlorbenzoësäuren entstehen. Die Theorie lässt die Möglichkeit folgender Verbindungen voraussehen:

aus Essigsäure: entsteht eine Monochloressigsäure:

HO-CO-CH_3 $\qquad$ HO-CO-CH_2Cl ;

aus Benzoësäure: entstehen drei Monochlorbenzoësäuren:

HO-CO-C_6H_5 $\qquad$ HO-CO-C_6H_4Cl ,

deren Verschiedenheit darauf zurückgeführt wird, dass die Chloratome sich in den drei verschiedenen in § 127 besprochenen Stellungen gegen das Carboxyl befinden.

In der That kennen wir drei in ihren Eigenschaften verschiedene isomere Monochlorbenzoësäuren, welche als Ortho-, Meta- und Para-Chlorbenzoësäure bezeichnet werden, aus denen durch Substitution anderer Atome oder Atomgruppen für das Chlor oder die Carboxylgruppe wieder je drei isomere Verbindungen sich darstellen lassen. Ganz ebenso verhält es sich mit anderen s. g. aromatischen Verbindungen, welche als Produkte zweifacher Substitution aus dem Benzol entstehen oder als so entstanden angesehen werden können, welche also nach dem Schema C_6H_4XY zusammengesetzt sind, wenn X und Y einwerthige Atome

oder Radicale bedeuten. Für jede solche Verbindung sind dr
isomere Modificationen möglich und meistens auch bekannt.

Die Bestimmung der relativen Stellung oder des Ortes, welche
die verschiedenen Atome und Radicale in den Molekeln diese
Verbindungen einnehmen, ist gegenwärtig eine der wichtigere
von vielen Kräften bearbeiteten Aufgaben der organischen Chemi
Die zur Lösung dieser Aufgabe dienenden Methoden waren lang
Zeit noch so unsicher und unzuverlässig, dass gar nicht selten fa
allgemein als richtig anerkannte Ansichten umgestossen und in ih
Gegentheil umgewandelt wurden.

Um nur ein Beispiel statt vieler anzuführen, so wurde den
Hydrochinon, einem der drei isomeren Dihydroxylbenzole $C_6H_4(OH)_2$
innerhalb eines Zeitraumes von kaum zwei Jahren nach einander
jede der drei möglichen Atomlagerungen (1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4, § 127
zugeschrieben*).

Diese Methoden haben jedoch in letzter Zeit bedeutend an
Sicherheit gewonnen, so dass bei genauer untersuchten Abkömm
lingen des Benzoles Irrthümer kaum noch vorkommen, und e
auch bei neu entdeckten Verbindungen dieser Art meist gelingt
ihre Atomverkettung zu ermitteln, sobald man sich nur die Müh
giebt, die erforderlichen experimentellen Untersuchungen anzustellen
Bei anderen Kategorien von Stoffen ist man freilich noch nicht s
weit gediehen.

§ 129.

Alle diese auf den Verlauf chemischer Umsetzungen sich
stützenden Methoden haben jedoch eine schwache Seite. Sie gehen
regelmässig von der Annahme aus, dass, wo eine Zerreissung un
Wiedervereinigung der Kette, eine Substitution eines Elemente
oder Radicales für ein anderes stattfindet, die getrennten Affinitäten
auch die wieder vereinigten seien, das neu eintretende Atom ode
Radical stets die Stelle des ausgetretenen einnehme. Diese An
nahme ist indessen in vielen Fällen nachweislich trügerisch. Nich
immer nimmt das neu eintretende Atom oder Radical den Ort de
austretenden ein. Es kommt vielmehr gar nicht selten vor, dass
während der Umsetzung auch andere Atome oder Atomgruppen
ihre Plätze tauschen oder sonst verändern.

*) S. z. B. Fittig, Grundriss der organ. Chemie, Ausg. von 1872, S. 27
und Ausg. von 1874, S. 338 und S. 627.

Eine Atomgruppe kann sich in eine Molekel einschieben und so den ursprünglichen Zusammenhang der Atome verändern. So z. B. bildet Kohlenoxyd mit Kalihydrat, wie Berthelot entdeckte, ameisensaures Salz. Man kann aber nicht annehmen, dass das Kalihydrat als zusammenhängende Atomgruppe im entstandenen Salze noch enthalten sei, schon weil eine solche Gruppirung nicht die für den Zusammenhang der Molekel erforderlichen Bedingungen*) erfüllen würde. Man muss vielmehr annehmen, das Kohlenoxyd schiebe sich ein zwischen den Wasserstoff und die Gruppe KO:

$$*-CO-* + K-O-H = K-O-CO-H\,.$$

Ganz ähnlich verhält es sich mit der von Wanklyn entdeckten Bildung von Natriumpropionat, $NaO-CO-C_2H_5$, aus Kohlensäureanhydrid, CO_2, und Natriumaethyl, NaC_2H_5**).

Viel häufiger noch als Fälle dieser Art scheint der Fall vorzukommen, dass die durch den Austausch eines oder mehrer Atome oder Radicale veränderte Atomverkettung der Molekel keinen stabilen, sondern einen mehr oder weniger labilen Gleichgewichtszustand darstellt und daher während des Austausches oder nach demselben sich in einen Zustand stabilen Gleichgewichtes umsetzt, so dass die zuerst entstandene Verbindung sich in eine ihr metamere umwandelt.

Ein classisches Beispiel dieser Art ist die von Wöhler 1828 entdeckte künstliche Bildung des Harnstoffes. Cyansäure, $N\equiv C-O-H$, oder Isocyansäure, wahrscheinlich $O=C=N-H$, und Ammoniak, NH_3, vereinigen sich zu Ammoniumcyanat, das sich nach einiger Zeit unter Aenderung seiner Eigenschaften in Harnstoff verwandelt, dem wir, nach seiner Bildung aus $Cl-CO-Cl$ durch Substitution von NH_2, für Cl, die Atomverkettung $H_2=N-CO-N=H_2$ zuschreiben müssen.

Andere Beispiele liefern die beiden isomeren Chlorkohlenwasserstoffe $C_2H_4Cl_2$, das Aethylenchlorid und das Aethylidenchlorid oder gechlorte Chloraethyl, für welche nur die Atomverkettungen ClH_2C-CH_2Cl und $H_3C-CHCl_2$ möglich sind. Werden in diesen Verbindungen für die beiden Chloratome andere Atome oder Radicale substituirt, so entstehen in der Regel Produkte, welche nicht identisch, sondern nur isomer sind, weil die neu eintretenden Atome oder Atomgruppen die Stelle der Chloratome

*) s. § 106.

**) Es thut dieser Betrachtung keinen Eintrag, dass für einige dieser Substanzen das Molekulargewicht nicht bestimmt ist.

einnehmen. Unter Umständen aber, besonders wenn die Umsetzung bei höheren Temperaturen stattfindet, sind die Produkte aus beiden Körpern identisch, offenbar weil in einem von beiden eine Umlagerung der Atome stattgefunden hat.

Auch die s. g. aromatischen Verbindungen liefern Beispiele dieser Art in nicht geringer Zahl. Die drei isomeren Bromphenole, C_6H_4BrOH, geben mit Kali geschmolzen nicht die drei verschiedenen Dihydroxylbenzole, $C_6H_4(OH)_2$, sondern ein und dasselbe, das Resorcin. Besonders bemerkenswerth ist die von A. W. Hofmann*) beobachtete Wanderung des Methyles vom Stickstoffe des Anilines in dessen Benzolkern:

$$C_6H_5\text{-}N(CH_3)_3J = CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2HJ$$
$$= (CH_3)_2\text{-}C_6H_3\text{-}N(CH_3)H_2J = (CH_3)_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH_3J\,,$$

und die von Kolbe und seinen Schülern**) bewirkte Umwandlung der isomeren Oxybenzoësäuren in einander. Da derartige Umlagerungen besonders häufig bei hohen Wärmegraden stattfinden, so gelten mit Recht die aus dem Austausche bestimmter Atome oder Radicale auf die Art der Atomverkettung gezogenen Schlüsse besonders dann für unsicher, wenn sich jener Austausch erst in der Hitze vollziehen lässt.

§ 130.

Die Betrachtung der wenigen in den vorhergehenden Paragraphen besprochenen, noch verhältnissmässig einfachen und leicht zu erforschenden Fälle wird genügen, um zu zeigen, wie schwierig, aber auch wie belohnend die Erforschung der Atomverkettung in den verschiedenen Verbindungen ist. Es kann uns nicht befremden, dass die dieser Erforschung entgegenstehenden Schwierigkeiten bei einer grossen Zahl organischer Verbindungen bis jetzt nicht oder nur zum Theil haben überwunden werden können.

Von zusammengesetzteren oder nicht hinreichend untersuchten Verbindungen sind häufig nicht so viele Zersetzungen bekannt, dass man von jedem Atome angeben könnte, mit welchem der übrigen es zunächst in Verbindung steht. Man ist alsdann genöthigt, gewisse Atomgruppen unaufgelöst als zusammengesetzte Radicale in den schematischen Darstellungen

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1872, **5**, 704 u. 720.

) Journ. f. pr. Chemie N. F. 1874, **10, 451; 1875, **11**, 24 und 38; 1876, **13**, 103.

stehen zu lassen. Das gleiche thut man oft, aus Gründen der Bequemlichkeit, auch in den Formeln derjenigen Verbindungen, deren Gliederung vollständig angegeben werden kann.

So wusste man z. B. lange Zeit die Formel der Benzoësäure nicht weiter aufzulösen als in die Gruppen:

$$(C_6H_5)-CO-OH,$$

musste also das Radical „Phenyl" C_6H_5 unaufgelöst stehen lassen. Auch jetzt thut man häufig das gleiche, weil in vielen Zersetzungen der Benzoësäure dieses Radical unangegriffen bleibt. Da aber bei vielen wichtigen Umsetzungen auch die Gruppe C_7H_5O oder C_6H_5-CO, das Radical „Benzoyl", beisammen bleibt, so lässt man in den Formeln auch dieses häufig unaufgelöst und bedient sich der Gerhardt'schen Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ oder } C_7H_5-OH.$$

Ebenso benutzt man für die Essigsäure statt ihrer oben angegebenen Structurformel manchmal noch die ebenfalls von Gerhardt gegebene

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ oder } C_2H_3O-OH,$$

weil das Radical „Acetyl", C_2H_3O oder CH_3-CO-, in sehr vielen Zersetzungen ganz unverändert bleibt.

Wie weit man eine solche Formel auflösen oder zusammenziehen will, ist beim jetzigen Stande der Dinge eine reine Zweckmässigkeitsfrage und kann nicht mehr, wie früher, Gegenstand wissenschaftlicher Discussion sein. Nothwendig ist nur, dass die als Radicale stehen bleibenden Gruppen die aus den vorigen Betrachtungen sich ergebenden Bedingungen des inneren Zusammenhanges enthalten (§ 106), und dass sie bei stattfindenden Zersetzungen wirklich zusammenbleiben.

Atomgruppen aber, welche diesen Bedingungen nicht genügen, als nähere Bestandtheile unzersetzt flüchtiger Verbindungen anzunehmen, ist gegenwärtig nicht mehr zulässig.

§ 131.

Unsere Kenntniss der Atomverkettung würde ohne Zweifel höchst unsicher bleiben, wenn sie einzig und allein auf die Erforschung der Zerlegung und Wiederverknüpfung der Atomketten gegründet wäre. Glücklicherweise haben aber schon die ersten

Anfänge dieser Forschung neue Hülfsmittel kennen gelehrt, durc welche unsere Erkenntniss sehr bedeutend an Sicherheit wie a Umfang gewonnen hat.

Schon lange vor Entwickelung der Atomverkettungstheori ist die Ansicht zur Geltung gekommen, dass in der Regel Gleic heit oder Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens und de physikalischen Eigenschaften der Stoffe auf eine gleich oder ähnliche Constitution schliessen lasse. Diese Auffassung is durch die Forschung nach der Atomverkettung theils lediglic bestätigt, theils näher bestimmt worden.

Nachdem die Constitution einer grösseren Anzahl von Ver bindungen mit einiger Sicherheit erforscht worden war, liess sic alsbald erkennen, dass in den Stoffen mit analogem Verhalten i der Regel eine analoge Atomgruppirung angenommen werden musste Indessen ergab sich dabei zugleich, dass gewisse Atomgruppe einen sehr viel stärkeren Einfluss auf die Natur der Verbindunge ausüben als andere, so dass der Charakter einer Verbindung of ganz vorwiegend durch einen kleinen Theil der in ihr enthaltene Atome bestimmt wird, wenn diese in einer besonderen Weise mi einander combinirt sind.

Wie schon seit langer Zeit die analytische Chemie das Ver halten der Stoffe in einer Abhängigkeit von ihren Bestandtheile erforscht, so hat mehr und mehr die systematische, besonders abe die organische Chemie den Einfluss untersucht, den gewisse Atom gruppen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften de Stoffe ausüben. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Forschunge werden gegenwärtig in Hand- und Lehrbüchern mitgetheilt, auc gelegentlich in Zeitschriften besprochen. Eine erschöpfende syste matische Darstellung derselben würde ein umfangreiches Werk aus machen, dessen Erscheinen im höchsten Grade wünschenswerth un zeitgemäss wäre. Hier gestattet der Raum nur die Anführung einiger Beispiele.

§ 132.

Das chemische Verhalten der Elemente, die grössere ode geringere Neigung Verbindungen mit anderen einzugehen, häng nicht nur von ihrer eigenen, sondern sehr wesentlich von der Natu der Verbindungen ab, in denen sie enthalten sind. Es ist längs bekannt, dass ein und dasselbe Element mit anderen Elemente Verbindungen von sehr verschiedener Natur zu bilden vermag un in diesen Verbindungen mit ungleicher Kraft festgehalten wird

So weichen z. B. die Verbindungen, die der Wasserstoff mit Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor bildet, in ihren Eigenschaften weit von einander ab, und der Wasserstoff wird aus diesen Verbindungen theils leicht, theils schwer durch andere Elemente verdrängt und ersetzt. Ganz ähnliche Unterschiede können nun auch die in einer und derselben Molekel enthaltenen Wasserstoffatome zeigen, je nachdem sie in derselben zunächst und unmittelbar mit Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel u. s. w. verbunden sind. Ein unmittelbar an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom z. B. lässt sich leichter durch negative Elemente, wie Chlor oder Brom, ein mit Sauerstoff vereinigtes leichter durch positive, insbesondere Metalle, verdrängen und ersetzen u. dgl. m.

Auch die entfernter stehenden Atome üben noch einen oft sehr weitgehenden Einfluss. Das Wasserstoffatom der „Hydroxyl" genannten Gruppe $-OH$ z. B. zeigt andere Eigenschaften je nach der Natur des Atomes, welches die zweite Affinität des Sauerstoffatomes sättigt. So giebt Kalium mit Hydroxyl das stark basische Kali KOH, Wasserstoff das indifferente Wasser HOH, Chlor die saure unterchlorige Säure $HOCl$ u. s. f. Aber der Einfluss der Nachbarn geht weiter. Eine mit Kohlenstoff verbundene Hydroxylgruppe verhält sich verschieden, je nachdem der Kohlenstoff ausserdem mit negativen oder positiven Elementen verbunden ist. Die Atomgruppen

$$*-CH_2-OH \text{ und } *-CO-OH$$

sind charakteristisch für grosse Gruppen organischer Verbindungen, die erste für die sogenannten primären Alkohole, die zweite, die den Namen „Carboxyl" erhalten, für die organischen Säuren. Man hat aber noch feinere Unterschiede zu ermitteln gelernt.

So wurden z. B. die Gruppen

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ *-CH_2-C-OH \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ *-CH_2-C-OH \\ | \\ *-CH_2 \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c} *-CH_2 \\ | \\ *-CH_2-C-OH \\ | \\ *-CH_2 \end{array}$$

als typisch für die primären, secundären und tertiären Alkohole erkannt.

Die mit dem in §§ 127 und 128 besprochenen Benzolringe verbundene Hydroxylgruppe unterscheidet sich von den hier vorkommenden und allen übrigen durch ihr Verhalten. Sie hält etwa die Mitte zwischen dem Hydroxyle der Alkohole und dem der Säuren und steht dem der tertiären Alkohole am nächsten. Wird aber in dem Benzolringe ein Theil des Wasserstoffes durch negative

Atome oder Radicale ersetzt, so nähert sich ihr Verhalten mehr und mehr dem der Säuren.

Das Phenol C_6H_5-OH z. B. ist eine sehr schwache Säure, die durch Chloriren oder Nitriren stärker wird; das dreifach gechlorte und das dreifach nitrirte Phenol

$$C_6H_2Cl_3\text{-}OH \text{ und } C_6H_2(NO_2)_3\text{-}OH$$

sind starke Säuren, die sich ganz ähnlich denen verhalten, in welchen $-OH$ an $-CO-$ gebunden ist.

Aehnliche Unterschiede, wie sie hier von dem Hydroxyl angegeben wurden, zeigen andere Atomgruppen, so wie einzelne Atome je nach der Natur und Anordnung derjenigen Elemente, mit welchen sie in den Verbindungen unmittelbar oder mittelbar vereinigt sind. Die Lehrbücher der organischen Chemie liefern zahlreiche Beispiele dieser Abhängigkeit des Verhaltens von der Atomverkettung, wenn diese auch noch nicht überall gebührend betont zu werden pflegt.

§ 133.

Auf die physikalischen Eigenschaften übt ebenfalls nicht nur die Natur der zu einer Verbindung vereinigten Atome, sondern auch die Art und Weise ihrer Verkettung einen bestimmt nachweisbaren Einfluss, dessen Erkenntniss werthvolle Hülfsmittel zur Erforschung der Atomverkettung liefert. Ist an einer Reihe von Verbindungen bekannter Atomverkettung die Art der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Constitution ermittelt, so kann man umgekehrt das Gesetz dieser Abhängigkeit benutzen, um aus den physikalischen Eigenschaften einer Verbindung deren noch unbekannte Atomverkettung zu erschliessen.

Die Eigenschaften, für welche diese Abhängigkeit von der Atomverkettung mit hinreichender Genauigkeit für eine genügend grosse Zahl von Verbindungen ermittelt ist, sind bis jetzt noch nicht besonders zahlreich. Eine derselben ist die Flüchtigkeit, deren Abhängigkeit von der Art der Atomverkettung wenigstens für viele Verbindungen des Kohlenstoffes auf einfache Regeln zurückgeführt werden konnte, die allerdings weder allgemein noch

*) Zusammenstellungen dieser Regelmässigkeiten s. besonders bei H. Kopp, Lieb. Ann. 1855, **96**, 2; desselb. Lehrbuch der phys. u. theor. Chemie, 2. Aufl., 1863, S. 202 ff.; Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie **1**, 281 ff.; Gmelin-Kraut, Handb. Bd. I, 1 von Alex. Naumann, S. 552.

ganz genau, aber innerhalb gewisser Grenzen wenigstens angenähert das Gesetz jener Abhängigkeit darstellen. Dass wir, trotz der grossen Zahl der untersuchten Verbindungen, das Gesetz der Abhängigkeit der Flüchtigkeit von der Atomverkettung nicht in seiner strengen Form kennen, rührt besonders von zwei Ursachen her, erstens von der Schwierigkeit, die zu untersuchenden Verbindungen in genügender Reinheit darzustellen, und zweitens von der hergebrachten, praktisch bequemen, aber theoretisch ungeeigneten Methode, die Beziehung zwischen Atomverkettung und Flüchtigkeit darzustellen.

Das Maass der Flüchtigkeit einer Substanz ist die Spannung oder Tension ihres Dampfes, d. h. der Maximaldruck, welchen dieser Dampf auszuhalten vermag, ohne zu einer Flüssigkeit verdichtet zu werden. Dieser Maximaldruck ist abhängig von der Temperatur, und zwar ist er um so grösser, je höher die Temperatur ist, ohne aber derselben proportional zu sein. Für eine gegebene Substanz entspricht jeder Temperatur eine gewisse Dampfspannung, so dass jede dieser beiden veränderlichen Grössen durch die andere bestimmt erscheint. Es ist aber leicht ersichtlich, dass wir die Temperatur als die unabhängige, die Tension als die abhängige Variabele betrachten müssen; denn der Druck eines Gases oder Dampfes wird durch die Bewegung seiner Theilchen hervorgebracht, die ihm als Wärme mitgetheilt und durch die Temperatur, den Wärmegrad, gemessen wird. In der Erforschung der Abhängigkeit der Flüchtigkeit von der chemischen Constitution hat man gleichwohl dieses Verhältniss umgekehrt. Statt zu untersuchen, wie die Dampfspannung verschiedener Verbindungen mit der Temperatur sich ändert, hat man in der Regel die Dampfspannung als die unabhängige Variabele behandelt und untersucht, welche Temperatur man den verschiedenen Substanzen geben muss, damit alle eine und dieselbe Dampfspannung besitzen, nämlich die, welche dem Drucke einer Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Man hat, mit anderen Worten, meist nur die Siedpunkte beim Drucke einer Atmosphäre bestimmt. Nur für einige wenige Gruppen von Verbindungen ist das Problem in seiner Allgemeinheit gelöst worden*).

*) So für die Gruppe der sogenannten Fettsäuren von H. Landolt, Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen, Bonn, 1868; auch Lieb. Ann. 1868, **6**. Suppl.-Bd., 129. Vergl. dazu die Bemerkungen von Winkelmann, Lieb. Ann. 1880, **204**, 251. Ferner für die Ester derselben Säuren von O. Schumann, Wied. Ann. 1881, **12**, 40.

Obschon somit die bisherigen Beobachtungen für die meisten untersuchten Stoffe unvollständig und lückenhaft sind, können sie dennoch in manchen Fällen besonders für die Kohlenstoffverbindungen, als werthvolles Hülfsmittel zur Erforschung der Atomverkettung verwandt werden. Diese Anwendung ist möglich geworden durch die Erkenntniss, dass der Siedpunkt in bestimmt anzugebender Art von dem Molekulargewichte und der Atomverkettung abhängt. Besonders sind folgende durch die Beobachtung gefundene Regeln verwendbar.

§ 134.

Bei analoger Atomverkettung besitzen isomere Substanzen gleichen Molekulargewichtes auch nahezu gleiche Siedpunkte. Dass dieselben nicht ganz genau gleich sind, wurde schon von H. Schroeder*), allerdings auf Grund eines ungenügenden Beobachtungsmateriales, ausgesprochen und ist von Linnemann an einer grösseren Anzahl von nach einem verbesserten Verfahren der Destillation gereinigten Stoffen bestimmt gezeigt worden**). So haben u. a. die einander isomeren neutralen Aether oder Ester analog zusammengesetzer Säuren nahezu dieselben Siedpunkte, z. B.:

Essigsäure-Butylester: Siedpunkt***):

$C_6H_{12}O_2 = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3$ . . 124°,3 C.

Propionsäure-Propylester:

$C_6H_{12}O_2 = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$ . . 122°,4 C.

Buttersäure-Aethylester:

$C_6H_{12}O_2 = CH_3{-}CH_2{-}O{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ . . 121°,0 C.

Der Siedpunkt liegt hier also um so höher, je kürzer das an CO und je länger das an O sich anreihende Stück der Kette ist.

Diese Regel gilt aber nicht für die Methylester, welche trotz ihres kleineren Alkoholradicales nach Schumann†) stets etwas höher sieden als die ihnen isomeren Aethylester, so dass diese vor allen den niedrigsten Siedpunkt zeigen, z. B.:

---

*) Die Siedhitze der chem. Verbindungen, Mannheim 1844, § 57 ff.

) Ed. Linnemann, Ueb. Siedpunktsdifferenzen, Lieb. Ann. 1872, **162, 39.

***) Nach Linnemann, a. a. O. S. 42.

†) a. a. O. S. 41.

Essigsäure-Methylester:	Siedpunkt:
$C_3H_6O_2 = CH_3-O-CO-CH_3$	57°,5 C.
Ameisensäure-Aethylester:	
$C_3H_6O_2 = CH_3-CH_2-O-CO-H$	54°,4 C.
Propionsäure-Methylester:	
$C_4H_8O_2 = CH_3-O-CO-CH_2-CH_3$	79°,9 C.
Essigsäure-Aethylester:	
$C_4H_8O_2 = CH_3-CH_2-O-CO-CH_3$	77°,1 C.
Ameisensäure-Propylester:	
$C_4H_8O_2 = CH_3-CH_2-CH_2-O-CO-H$ . .	81°,0 C.

Bei nicht analoger Atomverkettung besitzen isomere Substanzen gleichen Molekulargewichtes im allgemeinen verschiedene Siedpunkte; und zwar entspricht einem bestimmten Unterschiede in der Atomverkettung in der Regel nahezu dieselbe bestimmte Differenz der Siedpunkte. Die neutralen Aether der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_2$ z. B. unterscheiden sich von den ihnen isomeren Säuren dadurch, dass sie an Stelle von Hydroxyl, $-OH$, die Gruppe $-OC_mH_{2m+1}$ enthalten. Dieser Unterschied bewirkt eine Differenz der Siedpunkte von ungefähr 85° C., z. B.:

			Siedpunkt:
Essigsäure:	$C_2H_4O_2$	$= HO-CO-CH_3$	119° C.
Ameisensäure-Methylester:	„	$= CH_3-O-CO-H$	32° C.
		Diff.	87° C.
Propionsäure:	$C_3H_6O_2$	$= HO-CO-CH_2-CH_3$	140° C.
Essigsäure-Methylester:	„	$= CH_3-O-CO-CH_3$	57° C.
		Diff.	83° C.
Ameisensäure-Aethylester:	„	$= CH_3-CH_2-O-CO-H$	55° C.
		Diff.	85° C.
Buttersäure:	$C_4H_8O_2$	$= HO-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	162° C.
Essigsäure-Aethylester:	„	$= CH_3-CH_2-O-CO-CH_3$	77° C.
		Diff.	85° C.

Geringere Verschiedenheiten der Atomverkettung isomerer Verbindungen erzeugen in der Regel auch geringere Unterschiede der Siedpunkte.

Bei analoger Atomverkettung, aber verschiedenem Molekulargewichte, sind im allgemeinen auch die Siedpunkte verschieden; und zwar entspricht einem bestimmten Unterschiede in der Zusammensetzung in der Regel eine bestimmte Differenz der Siedpunkte.

So erhöht sich z. B. in vielen Reihen analog zusammengesetzter, aber um $n(CH_2)$ verschiedener Substanzen der Siedpunkt für jedes hinzutretende Carbyl, CH_2, um etwa 19 bis 20° C.; z. B. haben wir für die sogenannten flüchtigen Fettsäuren*):

		Siedp.:	Diff.:
Ameisensäure:	$HO-CO-H$	100° C.	
			19° C.
Essigsäure:	$HO-CO-CH_3$	119° C.	
			21° C.
Propionsäure:	$HO-CO-CH_2-CH_3$	140° C.	
			22° C.
Buttersäure:	$HO-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	162° C.	

Für diese und einige andere Stoffe hat Landolt die Tension als Function der Temperatur bestimmt und dadurch nachgewiesen, dass nahezu dieselben Siedpunktdifferenzen auch bei grösserem sowohl wie bei geringerem Drucke, nämlich zwischen einer halben und anderthalb Atmosphären auftreten, während die Differenzen der Siedetemperaturen ungleich werden, sobald der Druck noch unter einen halben Atmosphärendruck sinkt.

In anderen Reihen organischer Verbindungen analoger Atomverkettung bewirkt die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 ebenfalls eine nahezu constante Siedpunktserhöhung, die aber in manchen solchen Reihen grösser, in andern kleiner ist als 19 bis 20° C., und zwar oft sehr erheblich.

Sehr bemerkenswerth sind die von L. Schreiner**) untersuchten Siedpunkte der Aether-Ester der Oxysäuren, z. B. der Glycolsäure:

$$C_mH_{2m+1}-O-CH_2-CO-O-C_n\,H_{2n+1}\,,$$

bei welchen die Zunahme von m um eine Einheit eine Siedpunktserhöhung von etwa zwanzig Graden, eine gleiche Aenderung von n jedoch nur eine von 6 bis 8° erzeugt.

Auch bei nicht analoger Atomverkettung und ungleicher Zusammensetzung erzeugt ein bestimmter Unterschied der Zusammensetzung und der Atomverkettung in der Regel nahezu eine und dieselbe Differenz der Siedpunkte. Die soeben besprochene Zusammensetzungsdifferenz CH_2 z. B. bewirkt nicht eine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung des Siedpunktes von meistens ungefähr 63° C., wenn sie dadurch

*) Landolt, a. a. O. S. 40.

) Inaug.-Diss. Tübingen, 1878; Lieb. Ann. 1879; **197, 1. Daselbst S. 20 resp. S. 8 ist für den Siedpunkt des Aethyloglycolsäuremethylesters unrichtig 142° statt 152° gedruckt. Die von Schreiner beobachteten Siedpunkte sind wahrscheinlich alle etwas zu hoch, ihre Differenzen aber richtig beobachtet.

entsteht, dass das *H* einer Hydroxylgruppe durch CH_3, Methyl, ersetzt wird; so dass das *O*-atom nicht mehr *H* mit *C*, sondern *C* mit *C* verkettet, z. B.:

		Siedpunkt:
Essigsäure:	$H-O-CO-CH_3$	119° C.
Essigsäuremethylester:	$CH_3-O-CO-CH_3$	57° C.
	Diff.	62° C.
Alkohol:	$H-O-CH_2-CH_3$	78° C.
Aethylmethylaether:	$CH_3-O-CH_2-CH_3$	11° C.
	Diff.	67° C.

Ist aber das Hydroxyl mit Phenyl verbunden, so wird die Differenz kleiner, z. B.:

		Siedpunkt:
Anisol:	$CH_3-O\;C_6H_5$	182° C.
Phenol:	$H-O-C_6H_5$	152° C.
	Diff.	30° C.

Wird eine Alkoholgruppe, CH_2-OH*), durch Oxydation in Carboxyl, $CO-OH$, verwandelt, so erhöht sich dadurch der Siedpunkt in der Regel um etwa 40° C., z. B.:

		Siedpunkt:
Holzgeist:	$HO-CH_3$	60° C.
Ameisensäure:	$HO-CO-H$	100° C.
	Diff.	40° C.
Weingeist:	$HO-CH_2-CH_3$	78° C.
Essigsäure:	$HO-CO-CH_3$	119° C.
	Diff.	41° C.
Benzylalkohol:	$HO-CH_2-C_6H_5$	207° C.
Benzoësäure:	$HO-CO-C_6H_5$	250° C.
	Diff.	43° C.

Aehnliche Regelmässigkeiten sind zahlreich aufgefunden, in vielen Fällen aber noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt worden, besonders da nicht, wo mehr als ein Unterschied in der Zusammensetzung und Atomverkettung auftritt.

§ 135.

Wäre das Gesetz der Abhängigkeit der Flüchtigkeit von der Atomverkettung vollständig bekannt, so würde höchst wahrschein-

*) s. oben § 132.

lich die Kenntniss der stöchiometrischen Zusammensetzung u Dampfspannung als Function der Temperatur in jedem Fa nügen, um die Atomverkettung eindeutig zu bestimmen, al den theoretisch möglichen Combinationsformen diejenige auszuw welche der betreffenden Verbindung zukommt. Bei dem j Stande unserer Kenntnisse ist das noch durchaus nicht allg sondern nur in bestimmten, aber schon ziemlich zahlreichen möglich, und zwar durch Anwendung der im vorigen Parag aufgestellten, empirisch gewonnenen Sätze über die Abhän der Flüchtigkeit von der Atomverkettung.

Damit diese Anwendung möglich sei, ist in der Re forderlich, dass die Atomverkettung und Flüchtigkeit fü gewisse grössere oder geringere Anzahl von Verbindungen b seien, welche derjenigen Verbindung, deren Atomverkettu stimmt werden soll, in Zusammensetzung oder Eigenschafte stehen. Die Vergleichung mit jenen erlaubt dann, die g Atomverkettung zu ermitteln.

So würde man z. B. mittelst der Flüchtigkeit leicht § 124 besprochene Frage entscheiden können, welche der für eine Verbindung C_2H_6O möglichen Atomcombination i kohol, welche im Methylaether anzunehmen ist. Da die Erf lehrt, dass eine Hydroxylverbindung in der Regel*) schw flüchtig ist, also höher siedet, als eine ihr isomere keine Hy gruppe enthaltende Verbindung, so ergiebt sich, dass von den theoretisch möglichen Combinationen die eine, CH_3-CH_2-O bei 78° C. siedenden Alkohol, die andere CH_3-O-CH_3, d — 21° C. siedenden Methylaether zuzuschreiben ist. In und ebenso in sehr vielen anderen Fällen erscheint aber die scheidung nur als eine fast überflüssige Bestätigung der schon die Zerreissung und Zusammenfügung der Atomketten gewo Einsicht. Ebenso wird man bei der Frage, ob eine Verb mit dem Molekulargewichte $C_nH_{2n}O_2$ eine Carboxylgruppe en also eine Säure sei, oder ob ihr die Atomverkettung eines ne Esters oder Aethers beizulegen sei, schwerlich in erster Lin Satz benutzen, dass eine solche Säure um etwa 85° C. höher als ein ihr isomerer Ester: man wird vielmehr zunächst suchen, ob ihr die charakteristischen chemischen Eigens einer Säure oder eines Esters zukommen. Nur wo diese

*) Eine Ausnahme bilden die Lactone, welche etwas höher sie die ihnen isomeren Säuren; s. Ed. Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. 1882,

schaften in Zweifel lassen, und auch die Zerreissung und Verknüpfung der Kette keine über allen Zweifel erhabene Entscheidung liefert, pflegt man die Flüchtigkeit zu Rathe zu ziehen. Es ist aber nicht zu verkennen, dass damit manchmal diesem Hülfsmittel eine geringere Bedeutung beigelegt wird, als ihm zukommen sollte; denn dasselbe ist frei von der in § 129 besprochenen Quelle des Irrthumes, welche die Schlüsse aus den chemischen Umsetzungen oft sehr unsicher macht. Wie dort ausgeführt wurde, gestattet die Beobachtung der chemischen Umsetzungen keinen ganz sicheren Schluss auf die Atomverkettung, welche vor der Umsetzung vorhanden war, da dieselbe sich während derselben etwas ändern muss und mehr, als die Umsetzung unbedingt verlangt, verändern kann. Bei der Untersuchung des chemischen Verhaltens wird die Atomlagerung im Augenblicke der Störung des Gleichgewichtes erforscht, bei der Ermittelung der physikalischen Eigenschaften dagegen während der Dauer des Gleichgewichtszustandes. Andererseits ist nicht zu verkennen, dass der Schluss aus der chemischen Umsetzung auf die Atomverkettung diese unmittelbar trifft, der aus den physikalischen Eigenschaften dagegen nur mittelbar und erst, nachdem für eine grössere Anzahl von Verbindungen durch Lösung und Schliessung der Kette die Atomverkettung ermittelt und die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von derselben festgestellt wurde. Es wird daher voraussichtlich die Kenntniss dieser Abhängigkeit noch für lange Zeit in zweiter Linie stehen, jedoch dabei fort und fort an Bedeutung gewinnen.

Gegenwärtig dient die Bestimmung der Flüchtigkeit oder des Siedpunktes besonders zur Ermittelung der Atomverkettung solcher einander isomerer Stoffe, welche sich in ihrem chemischen Verhalten so sehr nahe stehen, dass sie nach demselben nur schwierig unterschieden werden können, oder deren Unterscheidung nach diesem Verhalten noch der Prüfung und Bestätigung bedarf.

Solche feine Unterschiede zeigen z. B. isomere Verbindungen, welche sich lediglich durch die in § 117 besprochene verschiedene Verkettungsart der *C*-atome unterscheiden oder durch die verschiedene Stellung anderer Atome zu diesen. Die Analysen und Synthesen dieser Verbindungen und die Vergleichung ihrer physikalischen Eigenschaften haben ergeben, dass die geringste Flüchtigkeit, also der höchste Siedpunkt in der Regel derjenigen unter den isomeren Verbindungen zukommt, in welcher die Atome eine einzige unverzweigte Kette

bilden, und dass die Flüchtigkeit um so mehr zunimmt, je zahlreicher die Verzweigungen, je kürzer also die Hauptkette wird.

So kennen wir vier verschiedene Butylalkohole, $C_4H_{10}O$, denen wir nach ihren Entstehungs- und Zersetzungsarten die durch folgende vier Schablonen ausgedrückten Atomverkettungen zuschreiben, denen die beigesetzten, z. Th. nicht ganz genau bestimmten Siedpunkte entsprechen:

Siedpunkt:

Normaler Butylalkohol: CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH 117° C.

Isobutylalkohol: CH_3–CH–CH_2–OH . . . . 109° C.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$

Secundärer Butylalkohol: CH_3–CH_2–CH–CH_3 . . . 99° C.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OH$

$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; |$
Tertiärer Butylalkohol: CH_3–C–CH_3 . . . . 83° C.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; |$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OH$

Durch Oxydation der beiden ersten dieser Alkohole entstehen zwei verschiedene Buttersäuren C_4H_8O , für welche die Verkettungen

CH_3–CH_2–CH_2–CO–OH und CH_3–CH–CO–OH
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$

sich theoretisch als möglich ergeben. Eine dieser beiden Säuren, der nach ihrer Entstehung aus dem zweiten Alkohol die zweite obiger Formeln zukommt, die sogenannte „Isobuttersäure", siedet bei 154° C., die andere, die aus dem ersten Alkohol entsteht, und die daher als „normale Buttersäure" bezeichnet wird, siedet bei 162° C.

Ebenso kennen wir vier verschiedene Valeriansäuren $C_5H_{10}O_2$, welche bei 164, 175, 177 und 184° sieden. Für ihre Atomverkettung ergeben sich die vier Schablonen:

CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CO–OH . . . . 184°,

CH_3–CH_2–CH–CO–OH . . . . . 177°,
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$

CH_3–CH–CH_2–CO–OH . . . . . 175°,
$\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad CH_3$

$\quad\quad\quad CH_3$
$\quad\quad\quad\; |$
CH_3–C–CO–OH . . . . . . 164°.
$\quad\quad\quad\; |$
$\quad\quad\quad CH_3$

Da der Siedpunkt der einen bekannten Säure, 184° C., von dem der normalen Buttersäure, 162° C., um dieselbe Differenz von 22° abweicht, welche diese von der bei 140° siedenden Propionsäure unterscheidet, so würden wir berechtigt sein, die bei 184° siedende Säure als die normale Valeriansäure zu betrachten, auch wenn die Entstehungsweise derselben nicht unzweifelhaft zu dieser Ansicht leitete. Der Siedpunkt 175° der dritten Valeriansäure weicht von dem der Isobuttersäure, 154°, wiederum um nahezu dieselbe Grösse, nämlich 21°, ab, weshalb ihr die jener analoge dritte Form der Atomverkettung zugeschrieben wird. Der bei 177° siedenden Säure wird die zweite Formel beigelegt, weil sie aus der Essigsäure dadurch entsteht, dass ein H durch C_2H_5 und eines durch CH_3 ersetzt wird; der bei 164° siedenden endlich die letzte der vier einzig möglichen Formeln, weil sie aus einem Alkohol entsteht, dem die jener entsprechende Atomverkettung zukommt.

Ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie hier für Hydroxyl- und Carboxylverbindungen angeführt wurden, gelten auch für andere Verbindungen, z. B. für die jenen entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide.

Während bei den s. g. „Fettkörpern“ die Flüchtigkeit mit der Anzahl der Seitenketten zu wachsen pflegt, nimmt sie bei den Abkömmlingen des Benzoles mit derselben ab, so dass z. B. die drei verschiedenen Dimethylbenzole, C_8H_{10}, höher sieden als das ihnen isomere Aethylbenzol, Trimethylbenzol höher als Propylbenzol u. s. w.

Die Formulirung ganz allgemeiner Regeln für die aus der Beobachtung des Siedpunktes auf die Atomverkettung zu ziehenden Schlüsse ist zur Zeit noch nicht durchführbar. Die angeführten Beispiele werden genügen zu zeigen, in welcher Weise man gegenwärtig die Kenntniss der Flüchtigkeit, wenn auch zunächst nur innerhalb ziemlich eng begrenzter Gruppen von Verbindungen, mit Erfolg für die Erkenntniss der Atomverkettung verwendet.

§ 136.

Theoretische Betrachtungen über den Einfluss der Atomverkettung auf die Flüchtigkeit möchten verfrüht erscheinen. Wir beschränken uns daher hier auf die Bemerkung, *dass auf die Flüchtigkeit die Lage des Schwerpunktes und das Trägheitsmoment der rotirenden Molekel von sehr wesentlichem Einflusse zu sein scheint.* Bestimmungen der latenten Dampfwärme werden vielleicht einst nähere Anhaltspunkte liefern.

Die leichtere Verdichtung der aus langen Atomketten bestehenden Verbindungen wird vielleicht zum Theil auch dadurch bedingt, dass die langgestreckten Molekeln unter sonst gleichen Umständen in den Bewegungen des Gaszustandes sich gegenseitig die Flugbahn mehr versperren, darum häufiger zusammentreffen und sich leichter zu grösseren Aggregaten verdichten als die mehr zusammengeballten Molekeln mit verästelter Kette. Diese Frage wird sich vielleicht durch Beobachtung der Transpirationsgeschwindigkeiten der Dämpfe entscheiden lassen*).

§ 137.

Ohne Zweifel hängt auch die Schmelzbarkeit der Verbindungen wesentlich von ihrer Atomverkettung ab, so dass sich die Möglichkeit gewinnen lässt, den Schmelzpunkt zur Feststellung derselben zu benutzen, was bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse nur in sehr beschränktem Grade möglich ist**).

Merkwürdig ist, dass von isomeren Verbindungen nicht selten die leichter flüchtigen, mehrfach verzweigten höher schmelzen als die durch weniger verzweigte oder einfache Atomverkettung gebildeten. So schmilzt z. B. der in § 135 erwähnte tertiäre Butylalkohol erst bei 25° C., während die drei anderen bisher nicht zum Erstarren gebracht wurden.

Eine nicht selten anwendbare Regel ist die, dass von den isomeren Substitutionsprodukten des Benzoles (Vergl. § 127) die Paraverbindungen schwieriger schmelzen, als die Ortho- und Metaverbindungen.

Sehr merkwürdig ist das Steigen und Fallen des Schmelzpunktes durch wiederholte unmittelbare Substitution eines und desselben Elementes im Benzol. Durch die Einwirkung von Chlor und von Brom erhält man (neben geringen Mengen von isomeren) nach einander folgende Substitutionsprodukte:

	Schmelzpunkt***):			Schmelzpunkt:	
C_6H_6	+ 3°		C_6H_6	+ 3°	
$C_6H_5Cl_1$		− 40°	$C_6H_5Br_1$		unter − 20°
$C_6H_4Cl_2$	+ 53		$C_6H_4Br_2$	+ 89	
$C_6H_3Cl_3$		+ 17	$C_6H_3Br_3$		+ 44

*) Lieb. Ann. 1863, **5**. Suppl., 129; Wied. Ann. 1879, **7**, 497; 1881, **13**, 1882, **14**, 369.

) Vergl. Carnelley, Phil. Mag. [5], 1882, **13, 112, 180.

***) Jungfleisch, Compt. rend. 1867, **66**, 911. Einige der Schmelzpunkte sind später etwas berichtigt worden.

	Schmelzpunkt:			Schmelzpunkt:	
$C_6H_2Cl_4$	+ 139		$C_6H_2Br_4$	+ 140	
$C_6H_1Cl_5$		+ 86	$C_6H_1Br_5$		über 240
C_6Cl_6	+ 228 .		C_6Br_6	über 310°.	

Die Substitution des ersten, dritten und fünften Chlor- und des ersten und dritten Bromatomes erniedrigt den Schmelzpunkt um etwa 40° C., während die des zweiten, vierten und sechsten ihn wieder um mehr als 100° C. erhöht. Nur das fünfte Bromatom bewirkt ausnahmsweise auch eine Erhöhung.

Dieses auffallende Verhalten ist nach Carnelley*) darauf zurückzuführen, dass die den Wasserstoff im Benzol ersetzenden Atome oder Radicale auf den Schmelzpunkt der Verbindung je nach ihrer Stellung zu einander einen sehr verschiedenen Einfluss ausüben. Möglichste Symmetrie bedingt in der Regel den höchsten Schmelzpunkt; unter den nicht symmetrisch constituirten Verbindungen scheint meistens diejenige schwieriger zu schmelzen, in welcher die eingetretenen schwereren Atome einander am meisten genähert sind.

Aus ähnlichem Gesichtspunkte lassen sich die von A. Baeyer**) hervorgehobenen Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten der „normalen" Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_4$ betrachten, welche man nach ihrer Zusammensetzung

$$H{-}(CH_2)_m{-}CO{-}OH \text{ und } HO{-}CO{-}(CH_2)_m{-}CO{-}OH,$$

auffassen kann, als entstanden aus der

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H{-}CO{-}OH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Oxalsäure}}{HO{-}CO{-}CO{-}H}$$

durch Einfügung von $m.(CH_2)$. Auch bei ihnen zeigt sich ein Steigen und Fallen des Schmelzpunktes mit der wachsenden Anzahl der Kohlenstoffatome.

	Schmelzpunkt:			Schmelzpunkt:	
$C_1H_2O_2$		+ 8,6°			
$C_2H_4O_2$	+ 17°		$C_2H_2O_4$	schmilzt nicht	
$C_3H_6O_2$	unter − 21		$C_3H_4O_4$		+ 132°
$C_4H_8O_2$	+ 1		$C_4H_6O_4$	+ 180°	
$C_5H_{10}O_2$	unter − 16		$C_5H_8O_4$		+ 97
$C_6H_{12}O_2$	− 2		$C_6H_{10}O_4$	+ 148	
$C_7H_{14}O_2$		− 10,5	$C_7H_{12}O_4$		+ 103

*) a. a. O.

) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, **10, 1286.

	Schmelzpunkt:			Schmelzpunkt:	
$C_8H_{16}O_2$	+ 16°		$C_8H_{14}O_4$	+ 140°	
$C_9H_{18}O_2$		+ 12°	$C_9H_{16}O_4$		+ 106°
$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30		$C_{10}H_{18}O_4$	+ 127	
—	—	–	$C_{11}H_{20}O_4$		+ 108
$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62		—	—	—
$C_{17}H_{34}O_2$		+ 60	$C_{17}H_{32}O_4$		+ 132
$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69				

Beim Uebergange von einer ungeraden zur folgenden geraden Zahl der C-atome steigt, bei dem von gerader zur ungeraden fällt der Schmelzpunkt. Betrachtet man die Reihen der geraden und ungeraden Glieder für sich, so sinkt in allen anfangs der Schmelzpunkt mit wachsendem C-gehalt, um vom fünften, resp. sechsten Gliede an wieder zu steigen; nur in der geraden zweibasischen Reihe sinkt er bis zum zehnten und vielleicht weiter.

Aehnliche Regelmässigkeiten werden sich noch in vielen Gruppen organischer Verbindungen nachweisen lassen. Aber es fehlt bis jetzt an einem allgemeinen Einblick in die ihnen zu Grunde liegenden Gesetze, wenn auch einzelne Regeln empirisch gefunden wurden.

§ 138.

Eine andere der durch die Art der Atomverkettung in gesetzmässiger Weise beeinflussten Eigenschaften ist die Dichte oder die Raumerfüllung der Verbindungen. Nach den Untersuchungen von H. Kopp*) stehen die von den Molekulargewichten der organischen Verbindungen im flüssigen Zustande erfüllten Räume, die specifischen oder Molekularvolumina, dann in einfacher gesetzmässiger Beziehung zu einander, wenn diese Räume bei den Temperaturen gemessen werden, bei welchen die Dämpfe aller zu vergleichenden Flüssigkeiten gleiche Spannung haben. Bis jetzt ist die Vergleichung meistens nur für solche Temperaturen durchgeführt, bei welchen diese Spannung eine Atmosphäre beträgt, also bei den bei mittlerem Luftdruck bestimmten Siedepunkten. Nimmt man zur Gewichtseinheit das Gewicht von einem Atome Wasserstoff und zur Raumeinheit den Raum, welchen ein diesem gleiches Gewicht flüssigen Wassers im Maximum seiner

*) Lieb. Ann. **96**, 153, 303, **100**, 19, u. a. a. O.

Dichte (bei 4° C.) erfüllt, so wird nach Kopp's Untersuchungen*) der von dem Molekulargewichte einer organischen Verbindung von der Zusammensetzung $C_xH_yO_z$ bei der Temperatur des Siedpunktes unter Normaldruck (0,76 m) erfüllte Raum, das Molekularvolumen, oder, was dasselbe sagt, der Quotient aus dem Molekulargewichte $\mathfrak{M} = x \,.\, 12 + y + z \,.\, 16$**) und der auf flüssiges Wasser bezogenen Dichte D dargestellt durch den empirisch gefundenen Ausdruck:

$$\frac{\mathfrak{M}}{D} = V = x \,.\, 11 + y \,.\, 5{,}5 + z \,.\, 7{,}8$$

oder durch

$$\frac{\mathfrak{M}}{D} = V = x \,.\, 11 + y \,.\, 5{,}5 + z \,.\, 12{,}2$$

oder endlich durch

$$\frac{\mathfrak{M}}{D} = V = x \,.\, 11 + y \,.\, 5{,}5 + (z - u) \,.\, 7{,}8 + u \,.\, 12{,}2 \,.$$

Mit anderen Worten, man erhält das Molekularvolumen der Verbindung, wenn man für jedes in der Molekel enthaltene Kohlenstoffatom 11 Raumeinheiten, für jedes Wasserstoffatom 5,5 und für jedes Sauerstoffatom entweder 7,8 oder 12,2 Raumtheile in Rechnung bringt. Welcher von beiden letzteren Werthen zu nehmen ist, hängt von der Art und Weise ab, in welcher das betreffende Sauerstoffatom gebunden ist. Durch zahlreiche Vergleichungen fand Kopp, dass für jedes Sauerstoffatom, welches entweder zwei Kohlenstoffatome mit einander oder ein solches mit einem Wasserstoffatome verbindet, das Volumen 7,8, für jedes aber, das mit seinen beiden Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, das Volumen 12,2***) zu setzen ist. Z. B. hat man für

Alkohol:	$V(C_2H_6O) = 2 \,.\, 11 + 6 \,.\, 5{,}5 + 7{,}8$	$= 62{,}8$
Aldehyd:	$V(C_2H_4O) = 2 \,.\, 11 + 4 \,.\, 5{,}5 + 12{,}2$	$= 56{,}2$
Essigsäure:	$V(C_2H_4O_2) = 2 \,.\, 11 + 4 \,.\, 5{,}5 + 12{,}2 + 7{,}8$	$= 64{,}0$
Essigäther:	$V(C_4H_8O_2) = 4 \,.\, 11 + 8 \,.\, 5{,}5 + 12{,}2 + 7{,}8$	$= 108{,}0$

*) s. besonders **96**, 173—185.

**) in runder Zahl $C = 12$ und $O = 16$ gesetzt.

***) Streng genommen wäre die Regel so auszudrücken, dass für die Gruppe $-CO-$ der Werth $23{,}2 = 11 + 12{,}2$ in Rechnung zu setzen sei, wobei dann unentschieden bliebe, welches von beiden Elementen die grössere Raumerfüllung hervorbringe.

entsprechend den durch die Formeln

CH_3—CH_2—O—H , Alkohol, CH_3—CO—H , Aldehyd,

CH_3—CO—O—H , Essigsäure, CH_3—CO—O—CH_2—CH_3 , Essigsäther,

ausgedrückten Atomverkettungen.

Die so berechneten Zahlen sind mit den empirisch ermittelten Molekularvolumen dieser Verbindungen in naher Uebereinstimmung; denn die Beobachtungen ergaben*):

	Molek.-Gewicht $\mathfrak{M}$	Siedpunkt	Dichte beim Siedp. D	Molek.-Vol. $V = \frac{\mathfrak{M}}{D}$
Alkohol . . .	$C_2H_6O = 46$	78° C.	0,736 bis 0,744	61,8 bis 62,5
Aldehyd . . .	$C_2H_4O = 44$	21° C.	0,773 „ 0,786	56,0 „ 56,9
Essigsäure . .	$C_2H_4O_2 = 60$	118° C.	0,941 „ 0,945	63,5 „ 63,8
Essigäther . .	$C_4H_8O_2 = 88$	74° C.	0,816 „ 0,819	107,4 „ 107,8

Diese Beziehung des Molekularvolumens zu der Atomverkettung erlaubt also eine Schlussfolgerung auf die Art und Weise, in welcher der Sauerstoff mit dem Kohlenstoffe verbunden ist.

Für das Aceton z. B., C_3H_6O, wurde bei seinem Siedpunkte, 56° C., die Dichte $D = 0{,}954$ bis 0,957 gefunden, woraus sich das Molekularvolumen zu 77,3 bis 77,6 berechnet. Es ist aber:

$$3 \,.\, 11 + 6 \,.\, 5{,}5 + 12{,}2 = 78{,}2 \;;\; 3 \,.\, 11 + 6 \,.\, 5{,}5 + 7{,}8 = 73{,}8;$$

folglich ist, um nahezu das gefundene Molekularvolumen zu erhalten, für O das Volumen 12,2 anzunehmen, welches einem mit seinen beiden Affinitäten an ein und dasselbe C gebundenen Atome Sauerstoff entspricht. In der That führt auch die Entstehung und das ganze Verhalten des Acetons zu der Formel CH_3—CO—CH_3, in welcher wirklich die Gruppe —CO— vorkommt.

Ganz ähnlich dem Sauerstoffe verhält sich der Schwefel**).

Nach H. L. Buff's***) Untersuchungen nehmen auch zwei Kohlenstoffatome, wenn sie durch zwei Affinitäten mit einander verbunden sind, einen grösseren Raum ein, als ihnen die Kopp'sche Regel zuschreibt. Es sind die theils von Kopp, theils von Buff

*) H. Kopp, Lieb. Ann. 1855, **96**, 180, 181.

) H. Kopp, Lieb. Ann. 1855, **96, 305—310.

***) Lieb. Ann. 1866, **4**. Suppl., 143 ff.; Ber. d. d. chem. Ges. 1871, **4**, 647.

beobachteten und die nach der Regel berechneten Werthe des Molekularvolumens für:

		beob.		ber.	Diff.
Dichloraethylen	$C_2H_2Cl_2$	79,9	K.	78,6	1,3
Perchloraethylen	C_2Cl_4	115,4	K.	113,2	2,2
Amylen	C_5H_{10}	111,2—112,5	B.	110	1,2—2,5
Allylalkohol	C_3H_6O	74,6*)	B.	73,8	0,8
Zimmtsäureaethylester .	$C_{11}H_{12}O_2$	211,3	K.	207	4,3
				Mittel:	2,1
Valerylen	C_5H_8	103,3—104,9	B.	99	4,3—5,9
Diallyl	C_6H_{10}	126,7—127,0	B.	121	5,7—6,0
				Mittel:	5,5

Alle diese Stoffe zeigen also ein etwas grösseres Volumen, als sich aus der Regel ergiebt, und zwar die fünf ersten, in denen nur einmalige Doppelbindung vorkommen kann, eine durchschnittlich etwa halb so grosse Differenz gegen die Rechnung wie die beiden letzten, in welchen zweimalige Doppelbindung anzunehmen ist. Es scheint demnach das grössere Molekularvolumen auch ein Charakteristicum für doppelte Kohlenstoffbindung $(=C=C=)$ zu sein. Diese Frage wurde neuerdings von R. Schiff**) genauer geprüft und Buff's Ansicht bestätigt, die Differenz gegen die (etwas abgeänderte) Rechnung jedoch merklich grösser gefunden, nämlich um etwa vier Einheiten für jede doppelte Bindung.

Auffällig und der Beachtung sehr werth ist, dass das Benzol und seine Abkömmlinge kein vergrössertes, sondern eher ein etwas kleineres Molekularvolumen besitzen, demnach wahrscheinlich keine „doppelt gebundenen" Kohlenstoffatome enthalten, wie sie die Kekulé'sche Schablone I (§ 127) annimmt.

Auch andere mehrwerthige Elemente, z. B. der Stickstoff***), zeigen ähnliche Unterschiede der Raumerfüllung, und zwar beanspruchen auch sie jedesmal einen grösseren Raum, wenn sie durch mehre ihre Verwandtschaftseinheiten an ein und dasselbe andere

---

*) Tollens (Lieb. Ann. 1871, **158**, 104) fand: 73,9, Thorpe (Chem. Soc. Journ. 1880, April, p. 208) 74,2, Buff (Ber. d. d. chem. Ges. 1871, **4**, 648) für wasserhaltigen Allylalkohol: 72,3; R. Schiff a. a. O.: 74,1.

) Sui Volumi molecolari delle sostanze liquide, Accademia dei Lincei, [3] 1882, **13; Lieb. Ann. 1883, **220**, 71 ff.

***) Kopp, Lieb. Ann. 1856, **100**, 19—38.

Atom, als wenn sie an lauter verschiedene Atome gebunden sind. Dass ein und dasselbe Atom in verschiedenen Verbindungen verschiedener Räume bedarf, scheint sehr leicht erklärlich, wenn man erwägt, dass die die Molekel bildenden Atome das Molekularvolumen nicht vollständig mit ihrer Masse erfüllen können, vielmehr, da sie jedenfalls in lebhafter Bewegung zu denken sind, mehr Raum für diese beanspruchen müssen, als sie im Zustande der Ruhe mit ihrer Masse wirklich erfüllen würden. Jedes Atom wird demnach in seiner Gleichgewichtslage sich nicht in Ruhe befinden, sondern um dieselbe Bewegungen ausführen, die um so ausgedehnter sein werden je höher die Temperatur ist. Wird es aber von zwei oder mehr verschiedenen Verwandtschafteinheiten eines und desselben mehrwerthigen Atomes gebunden, so oscillirt es vielleicht zwischen de[n] zwei oder mehr verschiedenen Gleichgewichtslagen, in welche jed[e] dieser Verwandtschaften es zu bringen sucht, und braucht dahe[r] für seine Bewegungen einen grösseren Raum, als wenn es um ein[e] einzige Gleichgewichtslage oscillirt, in welche sämmtliche Kräft[e] deren Wirkung es ausgesetzt ist, es zu bringen suchen. Die[se] Vorstellung erklärt auch sehr einfach die oft beobachtete Tha[t]sache, dass Kohlenstoffverbindungen besonders leicht da gespalte[n] werden, wo wir eine sogenannte doppelte Bindung zwischen zw[ei] Kohlenstoffatomen annehmen. Die Bindung ist hier nicht etw[a] von doppelter Festigkeit, sondern das Gleichgewicht mehr od[er] weniger labil, weil jede der beiden gleich starken Affinitäten de[n] Atomen eine andere Lage zu geben sucht, und daher die eine d[er] anderen entgegenwirkt und sie theilweise aufhebt*).

§ 139.

Schon bei Aufstellung seiner Regeln hat Kopp wiederho[lt] ausdrücklich hervorgehoben, dass dieselben nur mit grosser An[]näherung, aber nicht völlig genau die Molekularvolumina der ve[r]schiedenen organischen Verbindungen darstellen**). Seit in de[r] Folge unter diesen zahlreiche Isomerien und Metamerien bekann[t] wurden, haben sich verschiedene Forscher bemüht, die Kopp'sche[n] Regeln durch weitergehende Erforschung des Einflusses, den di[e]

*) Vergl. auch meine Abhandlung „über die Molekularvolumina chemisch[er] Verbindungen"; Lieb. Ann. 1867, **5**. Suppl., 143 ff.; ferner W. Lossen, Lie[b.] Ann. 1880, **204**, 342; 1882, **214**, 125; J. W. Brühl, Lieb. Ann. 1882, **21[]** 166; R. Schiff. Lieb. Ann. 1883, **220**, 291.

) Lieb. Ann. 1855, **96, 178, 184 u. a. a. O.; s. a. Ber. d. d. chem. Ge[s.] 1883, **16**, 24, 58.

Atomverkettung auf das Molekularvolumen ausübt, zu erweitern und näher zu bestimmen. Es hat sich durch diese Arbeiten*) herausgestellt, dass neben den im vorigen Paragraphen besprochenen noch andere Wirkungen der Atomverkettung sich geltend machen, so dass die Abhängigkeit des Molekularvolumens von derselben jetzt weniger einfach erscheint, als sie vor Entdeckung jener zahlreichen Isomerien angesehen wurde. Es wird aber noch vieler Arbeit bedürfen, ehe die gesetzmässigen Beziehungen zwischen diesen feineren Structurunterschieden und dem Molekularvolumen bis in alle Einzelheiten hinein genau festgestellt sein werden. Hier nur einige Beispiele.

Schon vor längerer Zeit beobachtete Jungfleisch**), dass bei der unmittelbaren Substitution von Chlor für Wasserstoff im Benzol das erste, dritte und fünfte eintretende Chloratom eine erheblich grössere Zunahme des beim Siedpunkte gemessenen Molekularvolumens bewirkt als das zweite, vierte und sechste, welcher Unterschied noch viel schärfer hervortritt, wenn man die Molekularvolume beim Schmelzpunkte statt beim Siedpunkte vergleicht.

Aehnlich verhalten sich nach G. Vollmar***) die Substitutionsprodukte des Aethanes. Die Aenderung, welche durch Ersatz von H durch Cl in dem bei Temperaturen gleicher Dampfspannung gemessenen Molekularvolumen hervorgebracht wird, ist verschieden, je nachdem die Substitution in der Gruppe $-CH_3$, $-CH_2Cl$ oder $-CHCl_2$ stattfindet, so dass die isomeren zwei-, drei- und vierfach gechlorten Aethane verschiedene Molekularvolumina besitzen.

	Siedpunkt:	Diff.:	Mol.-Volum.:	Diff.:
$CH_3{-}CHCl_2$	57°,7	26°,4	88,2	3,0
$CH_2Cl{-}CH_2Cl$	84°,1		85,2	
$CH_3{-}CCl_3$	74°,1	43°,6	108,0	5,2
$CH_2Cl{-}CHCl_2$	117°,7		102,8	
$CH_2Cl{-}CCl_3$	130°,5	16°,3	121,5	2,3
$CHCl_2{-}CHCl_2$	146°,8		119,2	

Für diese Stoffe sind also die Temperaturen gleicher Dampfspannung nicht diejenigen, bei welchen sie gleiche Molekularvolumina zeigen.

---

*) Die Zusammenstellung der neueren Literatur s. bei R. Schiff, Lieb. Ann. 1883, **220**, 330.

) Compt. rend. 1867, **66, 911.

***) Inaug.-Diss., Tübingen, 1882; Ber. d. d. chem. Ges. 1882, **15**, 2559.

§ 140.

Indirect lässt sich aus der Raumerfüllung oder Dichtigkeit auch ein Schluss auf die Atomverkettung solcher isomerer Stoffe ziehen, welche der Kopp'schen Regel folgen, also bei ihren Siedpunkten gleiches Molekularvolumen besitzen. Da in der Regel die Dichte solcher Stoffe mit der Temperatur sich in nahezu gleicher Art ändert*), so folgt, dass bei einer Vergleichung bei einer und derselben unterhalb beider Siedpunkte gelegenen Temperatur in der Regel die höher siedende die grössere Dichte und das kleinere Molekularvolumen zeigen wird. Man kann daher worauf kürzlich Brühl**) noch besonders aufmerksam gemacht hat statt der (in § 134 u. 135 besprochenen) Siedpunkte, zur Unterscheidung der Isomeren auch die bei gleicher Temperatur gemessenen Dichtigkeiten benutzen. Doch hat Brühl eine Ausnahme von dieser Regel gefunden: der bei 48° C. siedende Propylaldehyd hat bei 20° C. eine grössere Dichte, als das bei 56,5° C. siedende Aceton***).

§ 141.

Auch bei anderen als den Kohlenstoffverbindungen scheint die Raumerfüllung Schlüsse auf die Art und Weise der Atomverkettung zu erlauben, die indessen noch kaum gezogen worden sind. Die meisten schweren Metalle und Halbmetalle z. B. vergrössern ihr Volumen, wie H. Schröder schon vor längerer Zeit gezeigt hat†), bei der Oxydation um eine der aufgenommenen Sauerstoffmenge proportionale Grösse, so dass also die Differenz des vom Oxyd und des vor der Oxydation vom Metalle eingenommenen Raumes der Quantität des hinzugetretenen Sauerstoffes proportional ist.

Wir bezeichnen mit $V(Pb)$, $V(Hg)$, $V(Cu)$ u. s. w. die „specifischen" oder „Atomvolumina" der Metalle, d. i. die von den Atomgewichten Pb, Hg, Cu u. s. w. erfüllten Räume, und mit $V(PbO)$, $V(HgO)$ u. s. w. die Volumina, welche durch die stöchiometrischen Quantitäten der Oxyde PbO, HgO u. s. w. eingenomme[n]

*) Stellt man die Ausdehnungscoefficienten in gewöhnlicher Art da[r], indem man das Volumen bei 0° zur Einheit nimmt, so erscheinen auch b[ei] isomeren Stoffen dieselben meist erheblich verschieden. Vergleicht man ab[er] die Volumverminderungen, welche isomere Stoffe durch gleich gross[e] Abkühlung unter den Siedpunkt erfahren, so findet man viel kleine[re] Unterschiede.

) Lieb. Ann. 1880, **203, 269 ff.

***) Daselbst, S. 275.

†) Pogg. Ann. 1840, **50**, 553 ff.

werden. Nehmen wir für die Messung auch dieser Grössen die gebräuchlichen Einheiten an, so erhalten wir ihre Zahlenwerthe durch Division der auf Wasser bezogenen Dichtigkeiten in die Atomgewichte der Metalle, resp. in die stöchiometrischen Quantitäten ihrer Oxyde. Es ist darnach z. B. das specifische Volumen des Bleies und seines Oxydes im starren Zustande

$$V(Pb) = \frac{Pb}{D} = \frac{206{,}4}{11{,}38} = 18{,}1\,,$$

$$V(PbO) = \frac{PbO}{D} = \frac{222{,}4}{9{,}4} = 23{,}7\,.$$

Machen wir die zunächst hypothetisch bleibende Annahme, dass das Volumen des Metalles sich bei der Oxydation nicht ändere, so stellt die Differenz beider Volumina das Atomvolumen des hinzugetretenen Sauerstoffes dar; es ist dann

$$V(PbO) - V(Pb) = V(O) = 5{,}6\,.$$

Die aufgestellte Hypothese erhält dadurch eine grosse Wahrscheinlichkeit, dass wir durch Ausführung derselben Rechnung*) für den Sauerstoff in anderen entsprechend zusammengesetzten Oxyden, wie CuO, CdO, ZnO, NiO, HgO u. a. nahezu denselben Werth für $V(O)$ erhalten und ebenso auch für manche Oxyde, die mehr als ein Sauerstoffatom auf je ein Metallatom enthalten. So ist z. B.

$$V(Fe) = \frac{Fe}{D} = \frac{55{,}9}{7{,}8} = 7{,}2\,,$$

$$V(Fe_2O_3) = \frac{Fe_2O_3}{D} = \frac{159{,}7}{5{,}26} = 30{,}4\,,$$

$$V(Fe_2O_3) - 2V(Fe) = 3V(O) = 30{,}4 - 14{,}4 = 16{,}0\,,$$

mithin

$$V(O) = \frac{16{,}0}{3} = 5{,}3;$$

und ähnlich für Co_2O_3, Cr_2O_3, Sb_2O_3 u. a. Sesquioxyde. Diese Regelmässigkeit lässt darauf schliessen, dass in allen diesen Oxyden der Sauerstoff in gleicher oder ähnlicher Art gebunden sei.

Für die specifischen Volumina anderer Oxyde gilt nicht dieselbe Regel, in manchen Gruppen aber statt ihrer eine andere. So

*) Die zu dieser Rechnung erforderlichen Zahlenwerthe der Dichten sind von Kopp, „Ueber das spec. Gewicht der chem. Verbindungen, Frankfurt a. M. 1841", ferner von Boedeker, „Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig 1860", von Clarke, Smithsonian Miscellaneous Collections No. 255 u. 288, Washington 1873 u. 1876, von Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1883, zusammengestellt worden.

ändern manche Metalle ihr Volumen bei der Oxydation um ungefähr dieselbe Grösse, gleichgültig wie viel Sauerstoffatome hinzutreten. Für das Kupfer z. B. ist

$$V(Cu) = \frac{Cu}{D} = \frac{63,2}{8,8} = 7,2 ,$$

$$V(CuO) = \frac{CuO}{D} = \frac{79,2}{6,43} = 12,3 ,$$

$$V(Cu_2O) = \frac{Cu_2O}{D} = \frac{142,4}{5,75} = 24,8 ,$$

Berechnen wir diese Zahlen alle auf die gleiche Menge Metall, so erhalten wir:

$$V(Cu_2O) - V(Cu_2) = 24,8 - 14,4 = V(O) = 10,4$$

$$V(Cu_2O_2) - V(Cu_2) = 24,6 - 14,4 = V(O_2) = 10,2 = 2 . 5,1$$

Im Oxydul kommt also auf ein Sauerstoffatom derselbe Raum wi[e] im Oxyde auf zwei. Aehnlich ist es bei Quecksilber und Silbe[r].

In manchen an Sauerstoff reichen Oxyden kommt die in de[n] angeführten Beispielen auftretende Differenz von etwa 5 Raum[-] einheiten nicht auf ein, sondern auf zwei Atome; z. B.

$$V(SnO_2) - V(Sn) = \frac{149,7}{6,96} - \frac{117,8}{7,29} = 21,5 - 16,1 = V(O_2) = 5,4$$

Die Verbindungen der leichten Metalle und der nicht meta[l-] lischen Elemente zeigen wieder ganz abweichende Verhältnisse.

Alle die hier beobachteten, sowie die noch zu erforschende[n] Regelmässigkeiten der Raumerfüllung werden bei neuer Bearbeitu[ng] voraussichtlich manche Schlüsse auf die Art der Atomverkettu[ng] der Oxyde und verwandter Stoffe erlauben.

§ 142.

Von dieser hängen ausser den besprochenen noch manc[he] andere physikalische Eigenschaften der chemischen Verbindung[en] ab, aus denen also rückwärts wieder auf jene geschlossen werd[en] kann. Indessen gilt dieses durchaus nicht von allen physikalisch[en] Eigenschaften; vielmehr zerfallen diese in zwei mehr oder we[-] niger scharf zu trennende Gruppen, deren eine vorzug[s-] weise oder einzig von der Natur der Atome, aus welch[en] die Verbindungen zusammengesetzt sind, die andere ausserde[m] auch wesentlich von der Art der Verkettung oder Lag[e-] rung dieser Atome abhängt. Es ist aber zur Zeit noch nich[t] möglich, alle Eigenschaften in diese zwei Gruppen einzureihen.

Die Farbe der Verbindungen, also die Eigenschaft, Licht bestimmter Wellenlängen zu verschlucken, anderes durchzulassen oder zurückzuwerfen, hängt insofern von der Natur der Atome ab, als nur gewisse Elemente gefärbte Verbindungen bilden. (Vergl. § 72 und die Tafel der Atomvolumina.) Die Art der Farbe aber wird durch die übrigen, an sich nicht farbegebenden Bestandtheile und ihre Verkettung wesentlich mit bestimmt, jedoch nach uns vor der Hand unbekannten Gesetzen.

Nur für die organischen Verbindungen ist ein viel versprechender Anfang einer Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen Atomverkettung und Färbung gewonnen, der allerdings zunächst nur in einigen empirisch gefundenen Regeln besteht.

Nachdem eine sehr grosse Zahl von Fällen beobachtet worden, in welchen eine grössere oder geringere Aenderung der Zusammensetzung aus einem farblosen einen Farbstoff erzeugt und umgekehrt, hat Witt*) für die s. g. aromatischen Verbindungen eine Regel aufgestellt, nach welcher die Natur eines Farbstoffes durch die gleichzeitige Anwesenheit zweier Radicale oder Atomgruppen bedingt wird, einer „salzbildenden", wie Hydroxyl $-OH$ oder Amid $-NH_2$, und einer „Chromophor" genannten, welche meist Stickstoff, Sauerstoff oder beide enthält. Doch sind nicht alle Stoffe, welche diese Atomgruppen enthalten, Farbstoffe; vielmehr scheint eine gewisse Art der Atomverkettung ausserdem erforderlich.

Für die Anthracenderivate hat Liebermann**) gezeigt, dass die Fluorescenz, welche manche derselben zeigen, d. i. die Fähigkeit, die Wellenlänge des einfallendes Lichtes zu vergrössern, dasselbe also mit veränderter Farbe zurück zu werfen, ebenfalls in sehr nahem Zusammenhange mit der Atomverkettung steht.

Vereinzelte Beobachtungen über den Einfluss des letzteren auf die Farbe finden sich in der Literatur noch vielfach; eine systematische Untersuchung desselben hat kaum begonnen***), wird aber voraussichtlich bald der Wissenschaft wie der Technik reiche Früchte zu tragen im Stande sein.

Zu der Gruppe der hauptsächlich von der Natur der Atome abhängenden gehört, wie schon aus § 72 hervorgeht, das Lichtbrechungsvermögen der chemischen Verbindungen, auf welches jedoch auch die Atomverkettung einen gewissen Einfluss ausübt.

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, **9**, 522.

) Daselbst, 1880, **13, 913.

***) s. besonders: G. Krüss u. S. Oekonomides, daselbst, 1883, **16**, 2051.

Nachdem schon Landolt und Gladstone*), wie oben (§ 72) erwähnt wurde, gefunden hatten, dass das molekulare Brechungsvermögen eines Theiles der organischen Verbindungen sich nicht als Summe der S. 163 angegebenen Refractionsaequivalente darstellen lasse, untersuchte auf Landolt's Veranlassung Brühl**) eine grosse Zahl solcher Verbindungen genauer und fand, dass die Refractionsaequivalente der mehrwerthigen Atome von der Art ihrer Bindung abhängig, die der einwerthigen dagegen von dieser unabhängig sind.

Liesse sich das molekulare Brechungsvermögen aller organischen Verbindungen nach der auf Seite 163 angegebenen Formel als die Summe der dort ebenfalls angeführten Refractionsaequivalente der Atome darstellen, so müsste ein Unterschied von $2H$ in der Zusammensetzung eine Differenz von

$$2\ Rf\ (H) = 2\ .\ 1{,}29 = 2{,}58$$

Einheiten im molekularen Brechungsvermögen bewirken. Dies trifft für gewisse Kategorien von Stoffen, besonders für den Vergleich der Alkohole mit den Aldehyden und Ketonen gleichen Kohlenstoffgehaltes, angenähert zu; z. B. ist, wenn $\mathfrak{M}$ wieder das Molekulargewicht, A die Cauchy'sche von der Wellenlänge unabhängige Constante und D die Dichte bei 20° C., bezogen auf Wasser von 4° C., bezeichnet, für

	$\mathfrak{M}$	$\frac{A-1}{D}\cdot\mathfrak{M}$	Diff.
Aethylalkohol	C_2H_6O	20,31	2,14
Aldehyd	C_2H_4O	18,17	
Propylalkohol	C_3H_8O	28,00	2,45
Aceton	C_3H_6O	25,55	
Norm. Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	35,45	2,52
Norm. Butylaldehyd	C_4H_8O	32,93	
Methylhexylcarbinol	$C_8H_{18}O$	65,57	2,28
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	63,29	

und ähnlich für andere analoge Verbindungen.

*) s. besonders H. Landolt, Pogg. Ann. 1864, **123**, 603; Gladstone, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, **3**, 247, 369; s. a. dessen spätere Abhandlung: Phil. Mag. [5] 1881, **11**, 54.

) Lieb. Ann. 1880, **200, 139, **203**, 255.

Viel kleinere Unterschiede ergeben aber folgende Stoffe:

I.	II. $\mathfrak{M}$	III. $\frac{A-1}{D}\cdot\mathfrak{M}$	IV. Diff.	V. ΣRfA	VI. Diff.
Propylakohol	C_3H_8O	28,00			
Allylalkohol	C_3H_6O	27,09	0,91	25,22	1,87
Isopropylalkohol	C_3H_8O	27,99	0,90		
Propylaldehyd	C_3H_6O	25,42			
Acroleïn	C_3H_4O	25,31	0,11	22,64	2,67
Aceton	C_3H_6O	25,55	0,24		
Propylchlorid	C_3H_7Cl	33,36			
Allylchlorid	C_3H_5Cl	32,63	0,73	30,56	2,07
Propylaethylaether	$C_5H_{12}O$	42,86			
Allylaethylaether	$C_5H_{10}O$	42,20	0,66	40,10	2,10
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	43,11			
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	42,21	0,90	40,42	1,79
Amylen	C_5H_{10}	39,29		37,40	2,09
Valerylen	C_5H_8	38,65	0,64	34,62	4,03

Die hier aufgeführten wasserstoffärmeren Verbindungen sind sämmtlich solche, in welchen wir doppelte Bindung der Kohlenstoffatome annehmen. Sie alle besitzen ein molekulares Brechungsvermögen, das wenig kleiner als das der zum Vergleiche beigefügten um $2H$ reicheren Stoffe und erheblich grösser ist, als die in Spalte V angegebene Summe ΣRfA der Seite 163 verzeichneten Werthe der Refractionsaequivalente der in der Molekel enthaltenen Atome. Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen gleicher Art kam Brühl zu der Annahme, dass *doppelte Bindung der Kohlenstoffatome das molekulare Brechungsvermögen erhöhe.* Aus einer grossen Zahl von Beobachtungen fand er diese Erhöhung für jedes Paar doppelt gebundener C-atome im Mittel = 2,00 Einheiten, so dass durch dieselbe, wie obige Tafel zeigt, die durch den Verlust von zwei Wasserstoffatomen bewirkte Erniedrigung von 2,58 Einheiten zu fast vier Fünfteln aufgehoben wird.

Würde dieses Verhalten nur an Allylverbindungen beobachtet, so könnte man vielleicht zweifeln, ob gerade die Doppelbindung die Ursache desselben sei. Aber auch das nach der Schablone

C_nH_{2n} zusammengesetzte Amylen, C_5H_{10}, dem zwei Wasserstoffatome zur Sättigung fehlen, zeigt die gleiche Erhöhung, und, was besonders überzeugend wirkt, das dem Typus C_nH_{2n-2} angehörige Valerylen, C_5H_8, dem $4\,H$ zur Sättigung fehlen, in dem wir also zweimal doppelte Bindung annehmen, giebt demgemäss eine doppelt so grosse Erhöhung von vier Einheiten, und ebenso das Diallyl C_6H_{10}.

Eine oberflächliche Betrachtung könnte nun vermuthen, dass das gegen das Diallyl um $4\,H$ ärmere Benzol und seine zum Typus C_nH_{2n-6} gehörigen Homologen, denen zur völligen Sättigung $8\,H$ fehlen (vergl. § 103) ein gegen die Rechnung um acht Einheiten zu grosses Drehungsvermögen besitzen würden. Es ist aber für:

I.	II. $\mathfrak{M}$	III. $\frac{A-1}{D}\mathfrak{M}$	IV. $\Sigma Rf A$	V. Diff.
Diallyl	C_6H_{10}	45,99	42,06	3,93
Benzol	C_6H_6	42,16	36,90	5,26
Toluol	C_7H_8	50,06	44,34	5,72
Mesitylen	C_9H_{12}	65,22	59,22	6,00

Das optische Verhalten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} weiset also nicht auf vierfache, sondern nur auf dreifache Doppelbindung hin und erscheint damit als eine Bestätigung der oben (§ 127) besprochenen Hypothese Kekulé's über die Atomverkettung des Benzoles und seiner Abkömmlinge. Die siebente und achte zum Zusammenhange der Kette nicht unbedingt nothwendige Affinität dienen zum Schlusse des Ringes, so dass nur drei Doppelbindungen entstehen können.*)

Nachdem das gleiche Verhalten an zahlreichen Beispielen der sogenannten aromatischen Verbindungen nachgewiesen worden, untersuchte Brühl die Frage, ob nicht vielleicht auch die einfache oder doppelte Bindung des Sauerstoffes an Kohlenstoff einen Unterschied im molekularen Brechungsvermögen zu bewirken im Stande sei, und kam nach Vergleichung grösserer Reihen von Verbindungen, in welchen die Gruppen

$$=C=O \text{ und } -\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$$

angenommen werden, zu dem Schlusse, dass auch die doppelte Bindung des Sauerstoffes eine geringe Vergrösserung des mole-

*) Vergl. übrigens §§ 138 u. 143.

kularen Brechungsvermögens bewirke, während der Einfluss einwerthiger Elemente unter allen Umständen sich gleich bleibe. Dasselbe fand später Nasini*) für den Schwefel. Bezeichnen wir mit Brühl die einfach gebundenen Atome durch O', S' und C', die doppelt an Kohlenstoff gebundenen durch O'', S'' und C'', so ergeben sich jetzt, statt der S. 163 angegebenen, nachstehende Werthe der Atom-Refractionsaequivalente:

	$\frac{n-1}{d}\cdot p$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}\cdot p$	
Elemente	*RfA*	*Rfα*	*RfA*	*Rfα*
O'	2,71	2,8	1,56	1,58
O''	3,29	3,4	2,29	2,34
S'	13,53	14,10	7,65	7,87
S''	15,09	15,61	8,84	9,02
C'	4,86	5,00	2,43	2,48
C''	5,86	6,20	3,22	3,37
$(C=C)$	11,72	12,40	6,45	6,74
$(C=O)$	8,15	8,40	4,72	4,82
(CH_2)	7,44	7,60	4,47	4,56

Da der Werth des Refractionsaequivalentes sich für jedes Paar von doppelt vereinigten C-atomen um gerade *2,00* Einheiten erhöht und durch die Doppelbindung eines O an C um 0,58, so kann man auch das molekulare Brechungsvermögen in bisheriger Weise berechnen und nachträglich die den Doppelbindungen entsprechenden Beträge hinzufügen. So erhält man z. B. für den Aethylester der Hydrozimmtsäure:

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 = C_{11}H_{14}O_2$$

$$\frac{A-1}{D}\mathfrak{M} = 11\,.\,4{,}86 + 14\,.\,1{,}29 + 2\,.\,2{,}71 + 3\,.\,2{,}00 + 0{,}58 = 83{,}52,$$

$$\text{oder} = 3\,.\,11{,}72 + 8{,}15 + 4\,.\,7{,}44 + 2{,}71 + 6\,.\,1{,}29 = 83{,}52,$$

beobachtet wurde $= 83{,}32$.

Wie die beiden verschiedenen Refractionsaequivalente des Sauerstoffes zur Bestimmung der Atomverkettung dienen können, zeigt das von Brühl angeführte Beispiel des Paraldehyd's. Lagerten sich bei der Polymerisirung des Aldehydes einfach drei Molekeln C_2H_4O desselben zu $C_6H_{12}O_3$ zusammen, so würde das molekulare Brechungsvermögen des Paraldehydes gleich dem dreifachen des Aldehydes:

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1882, **15**, 2878.

$$\text{beob.: } 3 \,.\, 18{,}18 = 54{,}54 \text{ , ber.: } 3 \,.\, 18{,}17 = 54{,}51$$

sein, während für Paraldehyd der viel kleinere Werth

$$\frac{A-1}{D} \cdot \mathfrak{M} = 52{,}48$$

beobachtet wurde. Fast genau dieselben Zahlen erhält man aber durch Rechnung, wenn man, statt des für Aldehyd geltenden $Rf(O'') = 3{,}29$, $Rf(O') = 2{,}71$ einsetzt:

$$\frac{A-1}{D}\mathfrak{M} = 6 \,.\, 4{,}86 + 12 \,.\, 1{,}29 + 3 \,.\, 2{,}71 = 52{,}77 \text{ ;}$$

und dadurch wird die von Erlenmeyer*) und von Kekulé und Zincke**) ausgesprochene Ansicht bestätigt, dass im Paraldehyd „drei Aldehydmolekeln durch Sauerstoffbindung ringförmig verkettet“:

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-O-CH-CH_3 \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ O \quad\quad O \\ \diagdown \;\; \diagup \\ HC-CH_3 \end{array}$$

anzunehmen seien.

Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigen die sogenannten Propargylverbindungen, in welchen das Radical Propargyl mit dreifacher Kohlenstoffbindung:

$$C_3H_3 = H-C\equiv C-CH_2-*$$

angenommen zu werden pflegt. Da aber für deren Brechungsvermögen, wie nachstehende Tafel zeigt, Werthe gefunden wurden, welche nicht mehr als die der Allylverbindungen von den ohne Annahme doppelter Bindung berechneten (Spalte V) abweichen,

I.	II. $\mathfrak{M}$.	III. $\frac{A-1}{D}\mathfrak{M}$	IV. Diff.	V. $\Sigma Rf A$	VI. Diff.
Propylalkohol	C_3H_8O	28,00		27,61	0,39
Allylalkohol	C_3H_6O	27,09	0,91	25,03	2,06
Propargylalkohol	C_3H_4O	24,01	3,08	22,45	1,56
Propylaethylaether	$C_5H_{12}O$	42,86		42,49	0,40
Allylaethylaether	$C_5H_{10}O$	42,20	0,66	39,91	2,29
Propargylaethylaether	C_5H_8O	39,50	2,70	37,33	2,23
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	43,11		43,20	–0,09
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	42,21	0,90	40,62	1,59
Propargylacetat	$C_5H_6O_2$	39,71	2,50	38,04	1,67

*) s. 307 seines leider unvollendeten Lehrbuches der org. Chemie, 1868.
) Ber. d. d. chem. Ges. 1870, **3, 471.

so vermuthet Brühl, dass auch in den Propargylverbindungen nur eine Doppelbindung vorkomme, etwa:

$$\begin{matrix} HC \\ \| \\ HC \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}OH \qquad \begin{matrix} HC \\ \| \\ HC \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Alkohol, Aether,

$$\begin{matrix} HC \\ \| \\ HC \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$$

Ester.

Dieser sehr einleuchtenden Vorstellung steht nur die eine Schwierigkeit entgegen, dass die grosse Aehnlichkeit, welche die Propargylverbindungen in ihrem Verhalten mit den Acetylen zeigen, nicht mehr durch analoge Formeln ausgedrückt werden könnte; es sei denn, man nehme im Acetylen:

$$\overset{*}{H}\text{-}C\text{=}C\text{-}\overset{*}{H} \quad \text{statt} \quad H\text{-}C\equiv C\text{-}H\,,$$

zwei freie Affinitäten statt dreifacher C-bindung an.

§ 143.

Schlüsse auf die Atomverkettung erlauben in manchen Fällen auch die im III. Buche zu besprechenden Wärmewirkungen, welche die Entstehung und den Zerfall der Verbindungen begleiten. Als besonders wichtig sei hier nur der kürzlich von Julius Thomsen*) geführte Nachweis hervorgehoben, dass sich einfache und mehrfache Kohlenstoffbindung mit Hülfe der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe unterscheiden lassen. Thomsen's Untersuchungen bestätigen die bisher angenommenen Formeln für

CH_4	$H_3C\text{-}CH_3$	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$
Methan,	Aethan,	Propan,
$HC\equiv CH$	$H_2C=CH_2$	$H_2C=CH\text{-}CH_3$
Acetylen,	Aethylen,	Propylen.

Dagegen führen dieselben zu dem Schlusse, dass das Benzol, C_6H_6, nicht, wie die Hypothese Kekulé's annimmt, durch drei doppelte und drei einfache, sondern vielmehr durch neun einfache Bindungen zusammengehalten werde. Während Brühl's optische Untersuchung Kekulé's Formel, Schema I. (S. 268) bestätigt**), spricht also, wie das in § 138 besprochene Molekularvolumen, auch die Arbeit Thomsen's für Schema IV oder V. Die Lösung dieses

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1321, 1388, 1806 und 1810; Liebig's Ann. 1880, **205**, S. 133; Journ. f. pr. Chem. 1881, **23**, 157.

**) s. o. § 142, S. 295.

Widerspruches ist nur durch fortgesetzte Untersuchungen in beiden Richtungen zu gewinnen.

Zu der Gruppe der wesentlich von der Natur der Atome abhängenden Eigenschaften gehört, wie schon aus den Betrachtungen im III. Abschnitte hervorgeht, ferner die Wärmecapacität, die indessen, wenigstens in der Form, in welcher sie unserer Beobachtung zugänglich ist, auch nicht unerheblich von der Art der Atomverkettung beeinflusst wird*).

Auch die zu der specifischen Wärme in naher Beziehung stehende**) latente Schmelzwärme und wohl ebenso die latente Dampfwärme, sowie überhaupt die meisten physikalischen Eigenschaften der Stoffe dürften wesentlich sowohl von der Natur der Atome wie von der Art ihrer Vereinigung abhängen. Unsere Kenntniss dieser beiderseitigen Abhängigkeit befindet sich jedoch noch in der ersten Entwickelung. Voraussichtlich aber wird unsere bis jetzt sehr lückenhafte Kenntniss von dem ursächlichen Zusammenhange zwischen der Zusammensetzung der Verbindungen und ihren physikalischen wie chemischen Eigenschaften rasch wachsen und sich zu einer besonderen Disciplin entwickeln, deren Aufgabe es sein wird, die Eigenschaften der chemischen Verbindungen als Function der Natur und Verkettungsart der in ihnen enthaltenen Atome darzustellen. Durch eine allseitige Erforschung der wechselseitigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften wird unsere bis jetzt noch unsichere Einsicht in die Gesetze der Atomverkettung berichtigt und befestigt werden und sicher und rasch dem Ziele sich nähern, das noch vor wenigen Jahren von manchen Chemikern für unerreichbar erklärt wurde.

Es ist eine schwierige und grosser Vorsicht bedürftige Aufgabe, die Beziehungen der Atome zu einander zu erforschen; wir werden in der Lösung derselben noch viele Irrthümer begehen und berichtigen; aber das lässt sich, obwohl wir erst im Anfange des Anfanges stehen, schon jetzt übersehen, dass die Aufgabe nicht Menschenkräfte übersteigt.

---

*) s. besonders: A. v. Reis, Wied. Ann. 1881, **13**, 447.

) Vergl. z. B. Person, Ann. chim. phys. [3] **21, **24** u. **27**.

VIII. Molekulargewicht und Atomverkettung von Stoffen, auf welche Avogadro's Hypothese nicht anwendbar ist.

§ 144.

Unsere bisherigen Betrachtungen über die Atomverkettung ruhen auf der Voraussetzung, dass ausser den Atomgewichten sämmtlicher Bestandtheile auch das Molekulargewicht der betrachteten Stoffe bekannt sei. Diese Voraussetzung aber ist nur für eine kleine Minderzahl der bis jetzt dargestellten und untersuchten chemischen Verbindungen erfüllt: auf die grosse Mehrheit derselben ist Avogadro's Regel zur Bestimmung des Molekulargewichtes nicht anwendbar, da sie entweder nicht ohne Zersetzung oder erst bei so hohen Temperaturen flüchtig sind, dass ihre Dichte im Gas- oder Dampfzustande nicht bestimmt werden konnte. Durch diesen Mangel wird die Lösung der Aufgabe, auch die Constitution dieser Verbindungen zu bestimmen, ausserordentlich erschwert, und in Folge dessen leidet unsere Kenntniss derselben noch an einer sehr fühlbaren Unsicherheit. Zwar liegt es nahe, die durch die Untersuchung gasförmiger Stoffe gefundenen Gesetze auch auf die nicht gasförmigen zu übertragen, und es ist dazu eine gewisse Berechtigung unverkennbar vorhanden; aber die Uebertragung der zunächst für die Gase und Dämpfe geltenden Gesetzmässigkeiten auf starre und tropfbare Körper hat schon mehr als einmal zu Irrthümern geführt und erfordert daher, wenn diese möglichst vermieden werden sollen, grosse Vorsicht. Schon Avogadro versuchte sie, indem er die Molekulargewichte auch nicht vergasbarer Stoffe nach Gutdünken annahm und aus denselben die Atomgewichte nicht flüchtiger Elemente herzuleiten versuchte. Seine Annahmen und die aus denselben gezogenen Folgerungen waren nicht glücklich und haben, als sie später als unrichtig erkannt

wurden, nur dazu gedient, auch seine richtigen Lehren in Misscredit zu bringen. Kaum besser erging es Gerhardt, der Avogadro's Hypothese in seinem Systeme zu neuer Geltung brachte. Auch er schloss von den Molekulargewichten der Gase und Dämpfe auf die der nicht gasförmig bekannten Verbindungen, aus denen er dann wieder die Atomgewichte, besonders die der Metalle, unrichtig herleitete. Gegenwärtig wird wiederum durch vorschnelle Uebertragung der für Gase geltenden Gesetze auf andere Stoffe nicht selten gesündigt; nur sind es jetzt nicht sowohl die Atomgewichte der Elemente, welche dadurch unrichtig bestimmt werden, sondern das Sättigungsvermögen der Atome, das häufig aus willkürlich angenommenen Molekulargewichten nach denselben Grundsätzen abgeleitet wurde, welche nur für wirklich ermittelte Molekulargewichte Geltung haben.

Seit der Streit um die Molekulargewichte aufgehört hat, beginnt auch die Unsitte einzureissen, die Angabe der Dampfdichte aus den Lehrbüchern wegzulassen, so dass der Leser nicht mehr weiss, ob das vom Verfasser angenommene Molekulargewicht hypothetisch oder experimentell bestimmt ist, und Hypothesen den Anschein von Thatsachen gewinnen.

§ 145.

Die Verschiedenheit des gasförmigen von den beiden anderen Aggregatzuständen ist zu gross, als dass eine unmittelbare Uebertragung der für jenen geltenden Regeln ohne weiteres gerechtfertigt erscheinen könnte.

In den physikalischen Eigenschaften der Gase macht sich, ausser der Gesammtmasse der Molekel, dem Molekulargewichte, in der Regel kaum eine andere, von der Natur der Molekeln abhängende Grösse geltend. Die physikalischen Erscheinungen, welche gasförmige Substanzen zeigen, scheinen wesentlich und in erster Linie von der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molekeln abzuhängen, auf welcher das eigenthümliche des gasförmigen Aggregatzustandes beruhet, und diese geradlinig fortschreitende Bewegung wird, ausser durch die Temperatur, durch die Masse der Molekeln bestimmt.

Das Quadrat der Geschwindigkeit dieser Bewegung ist, wie schon oben §§ 13, 14 und 15 besprochen wurde, proportional der absoluten Temperatur und dem Molekulargewichte umgekehrt proportional; für gleiche Temperatur verhalten sich also die Geschwindigkeiten der Molekeln zweier Gase umgekehrt wie die Quadrat-

wurzeln aus den Dichtigkeiten. Die Constitution und stoffliche Natur der Molekeln zeigt nur einen untergeordneten Einfluss auf ihre Bewegung und somit auf die äussern Eigenschaften der Gase.

Nur die grössere oder geringere Leichtigkeit der Verdichtung, die Tension der Dämpfe, ist ohne Zweifel abhängig von den wechselseitigen Anziehungen der Molekeln, von deren Natur und den ihnen innewohnenden Kräften und damit auch von der Atomlagerung in denselben. Vorzugsweise aber werden durch letztere die chemischen Umwandlungen, die Verbindungen und Zersetzungen der Molekeln bedingt. Diese sind es daher fast allein, welche uns über die Art der Atomverkettung in den Molekeln der Gase Auskunft zu geben vermögen.

Anders bei den flüssigen und festen Stoffen, bei denen auch die äusserlich hervortretenden physikalischen Eigenschaften wesentlich gerade durch die Art der Atomgruppirung in den Molekeln bedingt werden. Obschon wir in der Erkenntniss dieser Abhängigkeit über einen vielversprechenden Anfang bisher kaum hinausgekommen, so kennen wir doch schon eine ganze Reihe von Eigenschaften, welche uns einen Schluss auf die Atomverkettung zu ziehen erlauben; ja, die heute geltenden Ansichten von der Constitution mancher Stoffe sind sogar zum grossen Theile aus deren Eigenschaften im flüssigen oder festen Zustande erschlossen worden.

Dieser tiefgreifende Unterschied zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen scheint besonders darin begründet zu sein, dass in der über einen verhältnissmässig sehr grossen Raum verbreiteten Masse eines Gases oder Dampfes die Theilchen durchschnittlich so weit von einander entfernt sind, dass sie auf einander keine Wirkung mehr ausüben, während in den beiden anderen Aggregatzuständen jedes Theilchen den ihm benachbarten so nahe kommt, dass zwischen ihnen lebhafte Wechselwirkungen stattfinden, die sich in der Cohaesion, Adhaesion, Krystallisation und anderen unserer Beobachtung zugänglichen Erscheinungen äussern. Da offenbar solche über die Grenze der Molekel hinausgehende Wirkungen stattfinden, so ist ersichtlich, dass wir nicht ohne weiteres berechtigt sind, jede zur Beobachtung kommende Wirkung einzig und allein auf dieselben Ursachen zurückzuführen, durch welche im gasförmigen Zustande der Zusammenhang der Molekel hervorgebracht wird. Andrerseits aber ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass die Kräfte, welche den inneren Zusammen-

hang der Molekeln im Gaszustande bedingen, in den anderen Aggregatzuständen aufhören sollten, thätig zu sein. Es ist nur wahrscheinlich, dass hier neben ihnen noch andere Molekularwirkungen vorhanden sein werden. In wie weit deren Annahme nothwendig ist, kann nur eine an der Hand der Beobachtung vorschreitende Theorie entscheiden.

§ 146.

Bei der Ermittelung der Constitution gas- und dampfförmiger Stoffe gingen wir von der kleinen Masseneinheit aus, welche wir als Molekel bezeichneten. Es fragt sich zunächst, ob die Annahme solcher discreter, aus einer bestimmten Anzahl von Atomen bestehender Massentheilchen auch für den tropfbaren und den starren Zustand nothwendig, ja nur zulässig ist.

Die aus physikalischen wie chemischen Beobachtungen hergenommenen Gründe, welche die Discontinuität der Materie fordern, gelten für alle drei Aggregatzustände. Wir müssen also die Masse der chemischen Elemente und Verbindungen in jedem ihrer Zustände als aus von einander räumlich getrennten Massentheilchen bestehend ansehen. Diese Massentheile können nicht, oder doch nicht in allen Fällen, die Atome sein; denn ausser der Art und Zahl der in die Zusammensetzung einer Substanz eingehenden Atome, ist auch die Art und Weise, wie die Atome mit einander verbunden sind, charakteristisch für die verschiedenen Stoffe. Wäre das nicht der Fall, so könnten nicht isomere, d. h. aus den gleichen Bestandtheilen in ungleicher Art zusammengesetzte Verbindungen existiren und ihre besondere Natur durch alle Wandelungen der Aggregatzzustände bewahren. Dass sie dieses thuen, zwingt uns zu der Annahme, dass gewisse für die Natur der Substanz characteristische Gruppen von Atomen, d. i. gewisse Molekeln auch im tropfbaren und starren Zustande wirklich vorhanden sind. Diese müssen in den Flüssigkeiten gegen einander mehr oder weniger frei beweglich sein, während sie in festen Körpern gewisse Gleichgewichtslagen gegen einander einnehmen, um welche ihnen nur eine beschränkte Beweglichkeit verstattet ist. Für den tropfbaren Zustand lässt sich darnach die Molekel bestimmt definiren als dasjenige Massensystem, dessen Theile bei den inneren Bewegungen der Flüssigkeit, wie Strömung, Diffusion u. s. w. zusammenhängend bleiben. Für den starren Zustand fällt dieses scharfe Charakteristikum w[illegible]

und die Annahme bestimmter, in sich begrenzter Massentheilchen erscheint nur dann gerechtfertigt, wenn gewisse Gruppen von Atomen sich räumlich von den übrigen absondern, sei es durch grössere Abstände oder durch gemeinsam ausgeführte Bewegungen. Es ist leicht ersichtlich, dass bei einer Anordnung von Atomen der vier Elemente *A*, *B*, *C*, *D*, wie die folgende, ohne Willkür von Molekeln nicht wohl die Rede sein könnte:

A B C D A B C D A B C D . . . .
C D A B C D A B C D A B . . . .
A B C D A B C D A B C D . . . .
C D A B C D A B C D A B . . . .

während eine Anordnung nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} AB & AB & AB & AB \\ CD & CD & CD & CD \\ \\ AB & AB & AB & AB \\ CD & CD & CD & CD \end{matrix}$$

die Behauptung, die Masse bestehe aus Molekeln von der Zusammensetzung $\frac{AB}{CD}$, vollkommen gerechtfertigt erscheinen lässt. Welche von beiden Voraussetzungen bei den meisten existirenden starren Körpern in Wirklichkeit zutrifft, lässt sich von vorn herein nicht entscheiden; doch hat wohl letztere darum die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, weil aus vielen physikalischen Erscheinungen zu folgen scheint, dass die meisten festen Körper zwischen ihren Massentheilchen leere Räume enthalten, welche sehr gross sind im Verhältniss zu dem Raume, welchen die materiellen Theile wirklich erfüllen, und weil zweitens es nicht eben wahrscheinlich ist, dass die Zwischenräume zwischen den durch chemische Verwandtschaft vereinigten Atomen besonders gross seien. Darnach ist zu vermuthen, dass die Atome nicht gleichförmig durch den ganzen Raum vertheilt, sondern zu Molekeln vereinigt, und diese durch grössere Zwischenräume von einander getrennt seien. Wenn wir nun, durch Betrachtungen dieser Art bewogen, die chemischen Substanzen in allen drei Aggregatzuständen aus Molekeln zusammengesetzt ansehen, so dürfen wir dabei nicht vergessen, dass diese Annahme für den tropfbaren kaum so gut und für den starren Zustand sicher nicht so fest begründet ist, wie für den gasförmigen, auch der Begriff der Molekel sich, für jetzt wenigstens, nicht ganz

so scharf definiren lässt, wie es mittelst der Hypothese Avogadro's für den Gaszustand möglich ist.

§ 147.

Die Grösse der Molekeln einer bestimmten Substanz braucht nicht in allen Aggregatzuständen eine und dieselbe zu sein. Es ist das sogar nicht einmal wahrscheinlich; vielmehr deutet eine grosse Zahl von Beobachtungen darauf hin, dass sehr häufig die Stoffe im Gaszustande anders zusammengesetzte Molekeln besitzen als im tropfbaren und noch andere im starren Zustande.

Wie § 18, § 25, § 33 u. a. a. O. besprochen wurde und im III. Buche noch näher erörtert werden soll, zeigen sogar innerhalb des Gas- oder Dampfzustandes manche Stoffe, je nach der Temperatur zwei zerschiedene Molekulargewichte, so z. B. der Schwefel S_8 und S_2, die sogenannte Untersalpetersäure N_2O_4 und NO_2 u. a. m., und zwar entspricht das grössere Molekulargewicht immer der niedrigeren Temperatur und lässt sich durch Erhöhung der Temperatur in das kleinere verwandeln. Diese Umwandlung ist auch in den äusseren Eigenschaften bemerklich, bei der Untersalpetersäure z. B. durch die dunkelrothe Farbe, die der Dampf annimmt, wenn die Molekeln N_2O_4 sich in zwei neue Molekeln NO_2 spalten. Diese Spaltung ist, da mit ihr die Eigenschaften wechseln, als die Verwandlung des Stoffes in eine allotrope Modification mit kleinerem Molekulargewichte anzusehen; oder mit anderen Worten, die Verbindung, deren Molekeln durch N_2O_4 dargestellt werden, ist nicht identisch, sondern polymer mit der Verbindung, deren Molekeln NO_2 sind.

Auch unter festen und flüssigen Stoffen kommen solche Fälle vor, in welchen durch Temperaturerhöhung eine Modification der Substanz ohne Aenderung der Zusammensetzung in die andere verwandelt werden kann, so z. B. rother Phosphor in farblosen, Metaldehyd und (bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure) auch Paraldehyd in gewöhnlichen Aldehyd, festes Chloral in flüssiges, Cyanursäure in Cyansäure, und viele andere Stoffe. In manchen Fällen lässt sich durch Messung der Dampfdichte der Nachweis führen, dass auch hier das Molekulargewicht geändert wird. So ist z. B. das Molekulargewicht des Paraldehydes $C_6H_{12}O_3$ dreimal so gross als das des Aldehydes C_2H_4O. In anderen Fällen ist eine solche Aenderung ebenfalls wahrscheinlich, wenn sie sich auch nicht nach Avogadro's Regel nachweisen lässt.

Es folgt hieraus, dass wir nicht berechtigt sind, das für eine gasförmige Substanz gefundene Molekulargewicht ohne weiteres auch für dieselbe Substanz im tropfbaren oder starren Zustande gelten zu lassen. So weit aber die bisherige Erfahrung reicht, ist das Molekulargewicht in letzteren beiden Zuständen niemals kleiner, wohl aber manchmal grösser als das im Gaszustande. Bei der Condensation eines Gases oder Dampfes kommt also wohl der Fall vor, dass mehre Molekeln sich zu einer einzigen vereinigen; es ist aber niemals beobachtet worden, dass dabei eine Molekel in zwei oder mehre zerfiele. Ein solcher Zerfall findet dagegen manchmal statt, wenn umgekehrt ein Körper durch Steigerung der Temperatur aus dem starren oder tropfbaren in den gasförmigen Zustand übergeht.

§ 148.

Die Mittel zur Bestimmung des Molekulargewichtes im flüssigen oder festen Zustande sind bis jetzt noch ganz unentwickelt. Dass die Bestimmung möglich ist, erscheint unzweifelhaft, doch ist bis jetzt kaum ein ernstlicher Versuch zu ihrer Ausführung gemacht worden.

Gewöhnlich pflegt man jetzt für diejenigen Stoffe, deren Molekulargewicht im Gaszustande gemessen wurde, den für diesen gefundenen Werth desselben auch für die anderen beiden Zustände gelten zu lassen. Man schützt sich dadurch wenigstens vor der Annahme eines zu grossen Werthes; in sehr vielen Fällen aber wird der angenommene Werth zu klein sein, also nur einen Bruchtheil des wirklichen Molekulargewichtes darstellen.

Noch gewagter und unzuverlässiger, aber sehr gebräuchlich ist der Schluss aus dem im Gaszustande bestimmten Molekulargewichte einer Verbindung auf das nicht gemessene einer anderen, die sich dadurch aus jener darstellen oder in sie verwandeln lässt, dass ein oder einige wenige Atome oder Radicale durch andere ersetzt werden. Man setzt bei diesem Schlusse das gesuchte Molekulargewicht dem bekannten möglichst entsprechend, lässt die vom Austausch nicht betroffenen Theile ungeändert und fügt die neu eintretenden an Stelle der ausgeschiedenen hinzu.

In dieser Weise pflegt man z. B. aus dem bekannten Molekulargewichte der Säuren das ihrer Salze und das der nicht flüchtigen Säuren aus dem ihrer flüchtigen Ester herzuleiten. Es geschieht dies auf Grund der jetzt allgemein anerkannten, von der

früheren, dualistischen, etwas abweichenden Auffassung, dass Salze und Aether oder Ester aus den Säuren entstehen durch Ersetzung des in diesen enthaltenen sogenannten „basischen“ oder „typischen“*) Wasserstoffes durch Metallatome oder zusammengesetzte Radicale.

Aus dem bekannten durch HCl dargestellten Molekulargewichte der Salzsäure erhält man darnach als Molekulargewichte ihrer Salze z. B.:

$$NaCl\ , \quad KCl\ , \quad AgCl \text{ u. a.}$$

Aus dem Molekulargewichte $C_2H_4O_2$ der Essigsäure ergeben sich die der entsprechenden Acetate:

$$NaC_2H_3O_2\ , \quad KC_2H_3O_2\ , \quad AgC_2H_3O_2 \text{ u. a.}$$

Die Molekulargewichte der Oxalsäure, Borsäure und Kieselsäure sind nach Avogadro's Regel nicht bestimmbar, wohl aber die der zugehörigen Aethylaether, deren Dampfdichten zu $5,1$, $5,14$ und $7,32$ gefunden wurden, entsprechend den Molekulargewichten:

$$C_2O_4(C_2H_5)_2 = 145,7\ , \ BO_3(C_2H_5)_3 = 145,6\ , \ SiO_4(C_2H_5)_4 = 207,6\ .$$

Durch Substitution von je einem Atome Wasserstoff für Aethyl (C_2H_5) erhält man daraus die für die Säuren allgemein angenommenen Molekulargewichte:

$$C_2O_4H_2 = 89,8\ , \ BO_3H_3 = 61,8\ , \ SiO_4H_4 = 95,8\ .$$

Wird der Wasserstoff einer Säure nicht, wie in diesen Fällen, durch einwerthige Atome oder Radicale, sondern durch mehrwerthige vertreten, so muss oft die auch bei gasförmigen Stoffen nicht selten vorkommende Verkettung mehrer Molekeln zu einer einzigen angenommen werden; z. B.:

aus $2HCl$ wird $CaCl_2$, $ZnCl_2$,

aus $2C_2H_4O_2$ wird $Ca(C_2H_3O_2)_2$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$ u. s. w.

Enthält die Säuremolekel mehr als ein vertretbares Wasserstoffatom, so können bei ihrer Sättigung durch mehrwerthige Metalle Zweifel entstehen. Dem wasserfreien Oxalate des Calciums z. B. kann ebenso gut das Molekulargewicht

---

*) „Typisch“ nennt man manchmal noch den durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff, indem man mit Gerhardt die Säure aus dem Wasser (oder Wasserstoff) als Typus entstanden denkt. Es ist derjenige Wasserstoff, welcher dann von dem ursprünglichen Typus noch übrig ist: z. B.:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$
Wasser,	Salpetersäure,	Ameisensäure,	Wasserstoff,	Salzsäure,	Blausäure.

Beim Wassertypus ist der s. g. typische Wasserstoff identisch mit dem jetzt s. g. Hydroxylwasserstoff.

C_2O_4Ca wie $C_2O_4\left\{\begin{matrix} Ca \\ Ca \end{matrix}\right\}C_2O_4 = (C_2O_4)_2Ca_2$ oder gar

$\left\{\begin{matrix} C_2O_4-Ca-C_2O_4 \\ Ca-C_2O_4-Ca \end{matrix}\right\} = (C_2O_4)_3Ca_3$ u. s. f. zugeschrieben werden, je nachdem man die durch das zweiwerthige Calciumatom ersetzten Wasserstoffatome einer und derselben oder zwei verschiedenen Molekeln angehörig denkt.

§ 149.

Zu Betrachtungen dieser Art ist die Kenntniss der Atomgewichte der Elemente und ihres Sättigungsvermögens erforderlich. Die ausserdem im vorigen Paragraphen vorausgesetzte Kenntniss des Molekulargewichtes einer der in Rede stehenden verwandten Verbindung erscheint in manchen Fällen entbehrlich, wenn man, wie im vorigen geschehen, die für die Molekeln gasförmiger Stoffe geltenden Gesetze der Atomverkettung auf die der tropfbaren und starren Körper ohne weiteres überträgt.

Die Geltung derselben für alle Aggregatzustände vorausgesetzt, lässt sich das Molekulargewicht vieler Verbindungen bestimmen durch Anwendung der in den §§ 100 bis 103 erörterten Gesetzmässigkeiten, besonders durch den Satz, dass die Anzahl der einwerthigen in einer Molekel enthaltenen Atome nicht grösser sein kann als

$$n_1 = n_3 + 2n_4 + 3n_5 + 4n_6 + 2\ ,$$

wo n_1, n_3 u. s. w. die in § 103 angegebene Bedeutung haben. Ob die für die Anwendung dieses Satzes unerlässliche Vorbedingung, dass ausser der stöchiometrischen Zusammensetzung der betreffenden Verbindung auch das Sättigungsvermögen aller in ihr enthaltenen Atome bekannt sei, in einem bestimmten Falle erfüllt sei oder nicht, ist meist sehr schwierig zu entscheiden, zumal wir zunächst nicht wissen, ob das für den Gaszustand geltende und bei der Kenntniss einer grösseren Anzahl gasförmiger Verbindungen des betreffenden Elementes meist ohne besondere Schwierigkeit zu ermittelnde Sättigungsvermögen auch in den anderen Aggregatzuständen ungeändert dasselbe bleibt. Wir werden unten sehen, dass für manche Elemente diese Frage als eine offene zu behandeln ist, während für andere das Sättigungsvermögen in allen Aggregatzuständen durchaus dasselbe zu sein scheint.

§ 150.

Nimmt man aber die Sättigungscapacität als gegeben an, so hat man zunächst für Verbindungen nur einwerthiger Elemente:

$$n_3 = 0,\ n_4 = 0,\ n_5 = 0,\ n_6 = 0,\ \text{folglich}\ n_1 = 2,$$

d. h. die Molekel der Verbindung kann nur zwei Atome enthalten. Nach dieser Regel sind z. B. die Molekularformeln gebildet

KCl,	$NaCl$,	$LiCl$,	$AgCl$,	$AgAg$	$NaNa$
(Chlorkalium)	(Chlornatrium)	(Chlorlithium)	(Chlorsilber)	(Silber)	(Natrium)

u. a., gegen welche nur das eine im folgenden Abschnitte zu erörternde Bedenken obwaltet, dass möglicher Weise die in diesen Verbindungen enthaltenen Elemente nur scheinbar und nicht wirklich einwerthig seien. Für die Metalle wäre ausserdem noch die Einrede möglich, dass ihre Molekeln wie die des Quecksilberdampfes aus einem einzigen Atome bestehen könnten.

Für Verbindungen zwei- und einwerthiger Elemente ist ebenfalls

$$n_3 = 0,\ n_4 = 0,\ n_5 = 0,\ n_6 = 0,\ \text{folglich}\ n_1 = 2;$$

mithin wird der Maximalwerth des Molekulargewichtes durch diejenige stöchiometrische Quantität dargestellt, welche nur zwei einwerthige Atome enthält. Hiernach nimmt man z. B., unter der Voraussetzung, dass Cl und J einwerthig, S und Se zweiwerthig seien, folgende Molekulargewichte an:

Chlorsäure	$HClO_3$	Jodsäure-Anhydrid	J_2O_5
Schwefelsäure	H_2SO_4	Selenige Säure	H_2SeO_3
Saures Kaliumsulfat	$HKSO_4$	Saures Kaliumsulfit	$HKSO_3$
Neutrales " "	K_2SO_4	Natriumselenit	Na_2SeO_3
Pyroschwefelsäure	$H_2S_2O_7$	Kaliumchlorosulfat	KSO_3Cl

und viele andere.

Für Verbindungen aus 1-, 2- und 3-werthigen Elementen hat man für den Maximalwerth die Bedingung

$$n_1 = n_3 + 2$$

und darnach z. B. folgende Molekulargewichte:

Borsäure	H_3BO_3	Hydroxylamin	$H\,NO$
Phosphorsäure	H_3PO_4	Saures Kaliumphosphat	H_2KPO_4
Pyrophosphorsäure	$H_4P_2O_7$	Silberarseniat	Ag_3AsO_4

Für Verbindungen, die auch vierwerthige Atome enthalten, ist der Maximalwerth bestimmt durch die Bedingung

$$n_1 = n_3 + 2n_4 + 2,$$

elche z. B. durch nachstehende Molekulargewichte erfüllt wird:

Kaliumwasserglas	$K_4Si\,O_4$
Natriumwasserglas	$Na_4Si\,O_4$
Vierbasische Kieselsäure	$H_4Si\,O_4$
Sechsbasische Kieselsäure	$H_6Si_2O_7$

u. a. m.

Wollte man irgend eine der angegebenen Formeln verdoppeln ler noch weiter vervielfachen, so würde

$$n_1 > n_3 + 2n_4 + 2\,,$$

erden, folglich die für den Zusammenhang der Molekel geforderte edingung nicht erfüllt sein. Z. B. wäre für

Na_2Cl_2 $n_1 = 4$ also $n_1 > 2$,
$H_4S_2O_8$ $n_1 = 4$ „ $n_1 > 2$,
$H_6B_2O_6$ $n_1 = 6$ „ $n_1 > n_3 + 2 = 4$,
$H_8Si_2O_8$ $n_1 = 8$ „ $n_1 > 2n_4 + 2 = 6$.

Diese und analoge Annahmen für die Molekular-ewichte sind daher unzulässig unter der gemachten, ber nicht bewiesenen Voraussetzung, dass die Bedin-ungen für den Zusammenhang der Molekel im starren nd tropfbaren Zustande dieselben seien, welche für en Gaszustand Geltung haben, und dass den Atomen er Elemente wirklich der ihnen hier beigelegte che-ische Werth zukomme.

In gewissen Fällen kann man aber auch unter dieser Vor-ssetzung keinen Schluss auf das Molekulargewicht aus em Sättigungsvermögen der Atome ziehen, nämlich überall nicht, wo

$$n_1 \leqq n_3 + 2n_4 + 3n_5 + 4n_6$$

t. So z. B. genügt für die Metaphosphorsäure und für die zwei-sische Kieselsäure jede der nachstehenden Formeln den für das olekulargewicht aufgestellten Bedingungen:

HPO_3 , $H_2P_2O_6$, $H_3P_3O_9$, $H_4P_4O_{12}$ u. s. f.;
H_2SiO_3 , $H_4Si_2O_6$, , $H_6Si_3O_9$, $H_8Si_4O_{12}$ u. s. f.;

nn für jede dieser Formeln ist $n_1 = n_3$, resp. $n_1 = 2n_4$. In der hat kennt man auch verschiedene Modificationen der Metaphosphor-ure, denen vielleicht vorstehende Formeln zukommen.

Enthält die Verbindung gar keine einwerthigen, sondern nur hrwerthige Atome, so lässt sich ebenfalls kein Schluss auf das lekulargewicht ziehen. So kann z. B. das Molekulargewicht der yde zweiwerthiger Metalle, für das man gewöhnlich die möglichst inste stöchiometrische Quantität gelten lässt, z. B. ZnO , HgO

u. a., ebenso gut einem Vielfachen dieser Quantitäten, also Zn_2O_2, Zn_3O_3, ... Hg_2O_2, Hg_3O_3 ... u. s. w. gleich sein.

§ 151.

Andererseits können wir mit Hülfe des Sättigungsvermögens der Atome für manche Verbindungen auch den Minimalwerth ihres Molekulargewichtes bestimmen, wenn wir nur noch die wohl in den meisten Fällen gerechtfertigte Annahme machen, dass in der Verbindung keine ungesättigte Verwandtschaft bestehe.

So kann z. B. für das Eisenchlorür der herkömmliche stöchiometrische Ausdruck $FeCl_2$ nicht das Molekulargewicht darstellen, weil, wie die Existenz des Eisenchlorides mit dem Molekulargewichte Fe_2Cl_6 lehrt, dass Eisenatom mindestens vier Verwandtschaftseinheiten besitzt. Soll von diesen keine ungesättigt sein, so muss das Molekulargewicht des Chlorüres mindestens Fe_2Cl_4 sein, es muss mindestens zwei Eisenatome enthalten, die ihre Affinitäten z. Th. gegenseitig sättigen. Man hätte dann

```
                        Cl  Cl
                        ¦   ¦
Cl--Fe=Fe--Cl     Cl--Fe--Fe--Cl
    ¦   ¦               ¦   ¦
    Cl  Cl              Cl  Cl
   Chlorür,             Chlorid.
```

Das Molekulargewicht des Chlorür's kann aber ebenso gut Fe_3Cl_6, Fe_4Cl_8 oder ein beliebiges anderes Vielfaches von $FeCl_2$ sein, z. B.:

```
    Cl  Cl
    ¦   ¦
Cl--Fe--Fe--Cl
    ¦   ¦
Cl--Fe--Fe--Cl
    ¦   ¦
    Cl  Cl
```

Welcher unter den möglichen Werthen der richtige ist, lässt sich aus der Sättigungscapacität nicht weiter erschliessen (vergl. § 152).

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass bei dieser Lage der Sache es nicht nur zulässig, sondern auch sehr zweckmässig ist, statt der unbekannten Molekulargewichte beliebige möglichst einfache stöchiometrische Ausdrücke zur Darstellung der chemischen Umsetzungen anzuwenden.

Man kann z. B. ganz unbedenklich die Auflösung von Eisen in Salzsäure darstellen durch die Gleichung:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + HH$$

und die Verwandlung des entstandenen Chlorüres in Chlorid durch

$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3;$$

nur sollte man nie vergessen, dass diese Formeln keine Molekulargewichte darstellen. Verwerflich aber ist die sehr gebräuchliche Inconsequenz, für das Chlorid das Molekulargewicht im Gaszustande Fe_2Cl_6 und gleichzeitig für das Chlorür den Ausdruck $FeCl_2$ zu gebrauchen, welcher nachweislich eine viel kleinere Grösse als das Molekulargewicht ausdrückt. Neben Fe_2Cl_6 sollte man wenigstens Fe_2Cl_4 anwenden, neben $FeCl_2$ aber nur $FeCl_3$, weil sonst der Anschein entsteht, als fände beim Uebergange aus dem Choride in das Chlorür eine Spaltung der Molekel statt, während doch höchstens das Umgekehrte in Wirklichkeit geschieht. So lange man sich der Berzelius'schen Doppelatome, $\mathit{Cl} = Cl_2$, bediente, waren $Fe\mathit{Cl} = FeCl_2$ und $Fe\mathit{Cl}_3 = Fe_2Cl_6$ die möglicht einfachen Formeln; seit man aber die Doppelatome aufgelöst hat, sind die einfachsten Formeln $FeCl_2$ und $FeCl_3$ und ähnlich in anderen Fällen.

§ 152.

Der Schluss aus dem Sättigungsvermögen der Atome auf das Molekulargewicht bleibt immer sehr unsicher und der Bestätigung bedürftig.

Hülfsmittel zu einer zuverlässigen Bestimmung des Molekulargewichtes wird immer nur die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Stoffe liefern.

Für Stoffe, welche zwar flüchtig sind, aber erst bei hohen Temperaturen, bei welchen unsere Methoden zur Bestimmung der Dichtigkeit den Dienst versagen, scheint der grössere oder geringere Grad der Flüchtigkeit ein solches Hülfsmittel zu bieten. Derselbe hängt nämlich, wie zahlreiche Beobachtungen unzweifelhaft machen, ausser von der Natur der Substanz, auch von der Grösse des Molekulargewichtes ab. Die Flüchtigkeit scheint, so weit bis jetzt zu übersehen, unter sonst gleichen Umständen um so grösser zu sein, je kleiner das Molekulargewicht ist. Sie hängt aber ausserdem nicht nur von der Art und Zahl der in der Verbindung enthaltenen Atome, sondern auch von der Art und Weise ihrer Verkettung ab. Dass letztere von Einfluss ist, zeigt sich bei denjenigen isomeren Stoffen, welche man als metamer bezeichnet, d. h. solchen, welche bei gleichem Molekulargewichte und gleichen Bestandtheilen eine verschiedene Verkettung besitzen. So ist z. B. das Aethylenchlorid $ClH_2C{-}CH_2Cl$ schwerer flüchtig,

als das Aethylidenchlorid oder gechlorte Chloraethyl $H_3C-CHCl_2$, ersteres siedet unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 84° C., letzteres bei 58° C.: die Essigsäure und jede der ihr homologen nach der Formel $C_nH_{2n}O_2$ zusammengesetzten Säuren siedet durchschnittlich um 82° C. höher als der ihr metamere Ester, dessen dem ihrigen gleiches Molekulargewicht auch durch die gleiche Formel dargestellt wird*).

Dieser Einfluss der Atomverkettung auf die Flüchtigkeit der Verbindungen bewirkt, dass für die Erkenntniss der Abhängigkeit derselben von der Grösse des Molekulargewichtes nur die Vergleichung von Verbindungen gleicher oder analoger Constitution dienen kann. Diese Vergleichung aber lässt sich an zahlreichen Reihen von Verbindungen durchführen und ergiebt regelmässig, dass von zwei analog constituirten Verbindungen die mit kleinerem Molekulargewichte die flüchtigere ist. Von dieser Bemerkung wird manchmal besonders in der organischen Chemie Gebrauch gemacht, um das Molekulargewicht wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Doch auch bei der Qualität oder Quantität nach etwas verschiedenen Bestandtheilen und nicht ganz gleicher Verkettung macht sich der Einfluss der Grösse des Molekulargewichtes geltend. In manchen Fällen wird durch Vermehrung des flüchtigeren Bestandtheiles einer Verbindung, trotz der dadurch erzeugten Vergrösserung des Molekulargewichtes, der Siedpunkt erniedrigt. So wird z. B. die Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} erhöht, wenn sie durch Aufnahme von $2\,H$ in C_nH_{2n+2} übergehen. In anderen Fällen überwiegt die Vergrösserung des Molekulargewichtes. So siedet das Perchloraethylen, C_2Cl_4, bei 122° C., während seine Verbindung mit Chlor, das Perchloraethylenchlorid, C_2Cl_6, obwohl es an dem flüchtigeren Bestandtheile reicher ist, doch erst bei 184° C., also 62° höher, siedet. Dieses Beispiel erlaubt einen Schluss durch Analogie auf die Molekulargewichte der Chloride des Eisens. Da C_2Cl_4 flüchtiger ist als C_2Cl_6, so darf man es für wahrscheinlich halten, dass Fe_2Cl_4 auch flüchtiger sein würde als Fe_2Cl_6. Da nun aber in Wirklichkeit das Chlorür, das stöchiometrisch durch $FeCl_2$ oder Fe_2Cl_4 dargestellt wird, ganz ausserordentlich viel schwerer flüchtig ist als das Chlorid, dessen Molekel nach Avogadro's Regel zu Fe_2Cl_6 gefunden wurde, so ist das Molekulargewicht des Chlorüres wohl unzweifelhaft grösser als Fe_2Cl_4, vielleicht Fe_4Cl_8,

*) H. Kopp, Lieb. Ann. **50**, 128 ff.; **96**, 6 u. a. a. O.

nn nicht noch grösser. Wie gross es aber sei, ist bis jetzt ht zu ermitteln.

Solcher Fälle, in denen ein Schluss aus der Flüchtigkeit auf Grösse des Molekulargewichtes möglich erscheint, giebt es nche; doch ist der Werth dieses Hülfsmittels bis jetzt nicht beutend, weil es keine genaue, sondern nur eine ungefähre Bestimng des Molekulargewichtes ermöglicht und nur auf eine verhältsmässig nicht grosse Zahl von Stoffen anwendbar ist.

§ 153.

Den sichersten Anhalt für die Bestimmung der olekulargewichte, welche im tropfbaren Zustande wirkh existiren, wird voraussichtlich die nähere Unterchung der inneren Bewegungen der Flüssigkeiten, inssondere der Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion fern. Es bedarf aber die Theorie dieser Erscheinungen noch ner specielleren Bearbeitung auf Grund ganz bestimmter Vorllungen von der Beschaffenheit der Molekeln, bevor es möglich in wird, aus den schon angestellten und noch anzustellenden obachtungen Schlüsse auf die Grösse der Molekeln zu ziehen.

Versucht man sich eine Vorstellung zu bilden, in welcher eise die inneren Bewegungen der Flüssigkeiten von dem Gewichte d dem aus diesem und der Dichte zu berechnenden Volumen der olekeln abhängen können, so liegt es nahe anzunehmen, dass bei n im Innern der Flüssigkeiten fortwährend stattfindenden Begungen ein Theilchen um so schneller seinen Ort wechseln, ischen den andern sich hindurchdrängen wird, je grösser die ihm ene Geschwindigkeit und je kleiner sein Volumen ist. Das lekularvolumen ist aber proportional dem Quotienten aus dem lekulargewichte durch die Dichte. Die Geschwindigkeit wird allgemeinen mit wachsendem Molekulargewichte abnehmen, nlich wie es bei den Gasen der Fall ist; doch wahrscheinlich ch einem weniger einfachen, uns zur Zeit unbekannten Gesetze. ch diesen Annahmen ist eine um so raschere Diffusion zu errten, je kleiner das Gewicht und Volumen der Molekeln des fundirenden Stoffes ist. Vergleichen wir aber mit dieser Folrung die Beobachtungen, so finden wir gar nicht selten gerade s umgekehrte Verhalten, dass die Stoffe, deren chemische Formel grösseres Gewicht und Volumen darstellt, rascher diffundiren die, deren Formel einem kleineren Gewichte und Volumen ent-

spricht. So diffundirte z. B. nach Versuchen von J. H. Long*) in gleichen Zeiten und unter ganz gleichen äusseren Umständen aus Lösungen, welche in gleichen Raumtheilen die durch die Formeln ausgedrückten Mengen der Salze enthielten, in reines Wasser die in Spalte IV. unter *n* angegebene Anzahl von den unter F. in Spalte II. verzeichneten Formelgewichten:

I.	II. *F*	III. *V*	IV. *n*	V. *L*
Jodkalium	KJ = 165,6	55,5	823	— 5110
Bromkalium	KBr = 118,8	45,9	811	— 5080
Chlorkalium	KCl = 74,4	38,4	803	— 4440
Chlorammonium	NH_4Cl = 53,4	35,2	689	— 3880
Jodnatrium	NaJ = 149,5	43,4	672	+ 1220
Bromammonium	NH_4Br = 97,8	42,4	629	— 4380
Chlornatrium	NaCl = 58,4	26,2	600	— 1180
Chlorlithium	LiCl = 42,4	20,9	541	—
Bromnatrium	NaBr = 102,8	34,2	509	— 150
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3 = 80,0	47,2	680	— 6320
Kaliumnitrat	KNO_3 = 101,0	48,6	607	— 8520
Natriumnitrat	$NaNO_3$ = 84,9	38,4	524	— 5060
Lithiumnitrat	$LiNO_3$ = 68,9	28,9	512	—

Eine Vergleichung der Spalten III. und IV. zeigt, dass bei analog zusammengesetzten Stoffen in der Regel die grössere Diffusionsgeschwindigkeit dem grösseren Werthe des Volumens *V* entspricht. In gleicher Zeit diffundiren über achthundert Theilchen Jodkalium und nur sechshundert Theilchen Kochsalz, obschon das Volumen eines Theilchens bei diesem kaum halb so gross ist wie bei jenem. Entweder ist also die ausgesprochene theoretische Ansicht nicht richtig oder die angegebenen Formeln stellen nicht die wirklichen Molekulargewichte dar, oder weder jene noch diese sind zulässig. Soviel aber ist ersichtlich, dass bestimmte, ziemlich einfache Beziehungen zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung der Stoffe obwalten. Die Kalium- und Ammoniumverbindungen diffundiren schneller als die entsprechenden Natrium-, und diese schneller als die Lithiumverbindungen. Bei gleichem Metalle übertrifft das Jodid das Bromid, dieses das

*) On the diffusion of liquids, Inaug.-Diss. Tübingen, 1879; Wied. Ann. 1880, **9**, 619.

Chlorid und dieses endlich das Nitrat an Geschwindigkeit der Diffusion; nur das Bromid des Natriums macht hiervon eine Ausnahme*).

Die schneller diffundirenden Stoffe verbrauchen fast ausnahmslos bei der Auflösung eine grössere Wärmemenge als die langsamer diffundirenden, wie schon Long a. a. O. hervorgehoben hat. Dass diese (in Spalte V unter L aufgeführte) Lösungswärme als Wärme verschwindet, kann nur daher rühren, dass sie entweder zu Ueberwindung der Cohäsionskräfte des aufgelösten Körpers, also von Molekularanziehungen, oder zur Erzeugung von gewissen Molekularbewegungen verbraucht wird, welche nicht Wärme sind und welche den Theilchen im tropfbaren, aber nicht im starren Zustande eigenthümlich zukommen, oder endlich, dass die Wärme z. Th. zu der einen, z. Th. zur anderen Wirkung verbraucht wird. Jedenfalls wird sie wesentlich dadurch latent, dass der Zusammenhang des festen Körpers gelöst, die starre Masse in eine flüssige verwandelt wird. Die Zertheilung braucht aber nicht bis auf die in Spalte II unter F durch Formeln dargestellten Massentheilchen zu gehen; sie kann bei dem einen Stoffe diesen näher kommen als beim anderen; und zwar deutet die grössere Lösungswärme auf weiter gehende Zertheilung, so dass, wenn sie z. B. beim Chlorkalium bis auf Theilchen von der Zusammensetzung $n(KCl)$, beim Chlornatrium bis auf $m(NaCl)$ geht, m vielleicht erheblich grösser als n ist. Dass aber keines dieser Salze wirklich bis auf die durch die Formeln dargestellten Molekeln getheilt werde, ist schon darum wahrscheinlich, weil fast ausnahmslos die Salze unvergleichlich viel langsamer diffundiren als die Säuren, durch deren Neutralisation sie entstehen, was sich am einfachsten durch die Annahme einer Zusammenlagerung mehrer Molekeln zu einer einzigen erklären lässt.

§ 154.

In vielen Fällen liegt der Grund der langsameren Diffusion der Salze in einer anderen Art der Vergrösserung ihres Molekulargewichtes und Molekularvolumens, nämlich in der Verbindung mit einer gewissen Quantität Wasser, die in der Regel, aber nicht immer, identisch ist mit dem „Krystallwasser", d. h. derjenigen Wassermenge, mit welcher sie unter geeigneten Umständen zusammen krystallisiren können.

*) Diese Ausnahme scheint nicht etwa auf einem Beobachtungsfehler zu beruhen; denn auch Graham beobachtete, dass $NaBr$ langsamer diffundire als $NaCl$. Nach ihm diffundirten 590 $NaBr$ und 696 NaJ in gleicher Zeit mit 600 $NaCl$.

Es ist nämlich schon durch mannichfache Beobachtungen über Lösung, Löslichkeit, übersättigte Lösungen, Farbe der Lösungen, Dampfspannung derselben*), besonders aber durch die schönen Untersuchungen von Rüdorff**) über das Gefrieren der Salzlösungen, erwiesen oder doch höchst wahrscheinlich gemacht, dass die Verbindung mit Krystallwasser in der Regel den festen Aggregatzustand überdauert und auch noch in der Lösung innerhalb gewisser Grenzen fortbesteht. Rüdorff fand nämlich, dass der Gefrierpunkt der Lösungen, d. h. die Temperatur, bei welcher sich aus denselben Eis abzuscheiden beginnt, sinkt proportional der Concentration der Lösung, d. h. ihrem Gehalte an fester Substanz. Als letztere muss man aber in vielen Fällen, damit diese Gesetzmässigkeit hervortrete, das betreffende Salz sammt einer gewissen Menge Wasser in Rechnung ziehen, die in der Regel, doch nicht immer, dieselbe ist, mit welcher das Salz bei der stattfindenden Temperatur krystallisirt.

Diese Ergebnisse der Rüdorff'schen Arbeit sind von de Coppet***), der die Versuche theils wiederholte, theils erweiterte, in der Hauptsache bestätigt worden. Doch führen die Beobachtungen beider Forscher für eine Reihe von Salzen zu etwas verschiedenen Annahmen über den Gehalt an Krystallwasser, ein Widerspruch, der nur durch noch genauere Temperaturmessungen gelöst werden kann. Auch Guthrie†) hat Versuche dieser Art angestellt.

In nachstehenden einige Beispiele enthaltenden Tafeln zeigt die erste Spalte den Namen des gelösten Stoffes, die zweite unter Q diejenige stöchiometrische Quantität, dem Gehalt an welcher proportional sich der Gefrierpunkt der Lösung erniedrigt, die dritte in Celsius'schen Graden unter t die Erniedrigung des Gefrierpunktes für je einen Gewichtstheil der gelösten Verbindung in 1000 Gewichtstheilen Wasser, die vierte unter $t \,.\, Q$ die Erniedrigung, welche der Gefrierpunkt erfährt, wenn die durch die Formeln unter Q ausgedrückte Quantität in 1000 Theilen Wasser gelöst wird. Diese Zahlen der vierten Spalte geben also unmittelbar an, um wie viel Grade Celsius der Gefrierpunkt einer Lösung der Quantität

*) Wüllner, Pogg. Ann. 1858, **103**, 529; **105**, 85; 1860, **110**, 387.

) Pogg. Ann. 1861, **114, 63; 1862, **116**, 55; 1872, **145**, 599.

***) Ann. chim. phys. [4] 1871, **23**, 366; 1872, **25**, 502; **26**, 98; [5] 187[illegible] **6**, 275. In der ersten Abhandlung findet sich ein geschichtlicher Ueberblic[k] älterer Beobachtungen desselben Gegenstandes.

† Phil. Mag. [4], 1876, **1**, 354, **2**, 211.

Q in 1000 Theilen Wasser unter dem Gefrierpunkte des reinen Wassers liegt. Rd bedeutet Rüdorff, Cp de Coppet.

	Q	t		$t.Q$	
		Rd.	Cp.	Rd.	Cp.
Chlorkalium	$KCl = 74,4$	0,0446	0,0451	3,32	3,36
Bromkalium	$KBr = 118,8$	0,0292	—	3,47	—
Jodkalium	$KJ = 165,6$	0,0212	—	3,51	—
Chlorammonium	$NH_4Cl = 53,4$	0,0653	0,0660	3,48	3,51
Kaliumsulfat	$K_2SO_4 = 173,9$	0,0201	0,0224	3,50	3,90
Kaliumchromat	$K_2CrO_4 = 194,3$	0,0194	0,0196	3,77	3,81

Bei anderen Stoffen sinkt der Gefrierpunkt der Lösung rascher, als der Gehalt derselben an wasserfreier Substanz zunimmt, weil ein Theil des Wassers mit der letzteren als Krystallwasser verbunden bleibt und nur der Rest als Lösungsmittel wirkt. Der Gefrierpunkt sinkt hier proportional dem Gehalte an gewässertem Salze; z. B.:

	Q	t		$t.Q$	
		Rd.	Cp.	Rd.	Cp.
Bittersalz	$MgSO_4, 7H_2O = 245,5$	0,0072	0,0073	1,77	1,79
Zinkvitriol	$ZnSO_4, 7H_2O = 286,4$	0,0058	0,0055	1,66	1,58
Nickelvitriol	$NiSO_4, 7H_2O = 280,1$	0,0055	—	1,54	—
Eisenvitriol*)	$FeSO_4, 7H_2O = 277,4$	—	0,0055	—	1,53
Kupfervitriol	$CuSO_4, 5H_2O = 248,9$	0,0065	0,0070	1,62	1,74

Bei etlichen anderen Salzen, Säuren und Alkalien haben die Beobachtungen beider Forscher zu etwas verschiedenen Ergebnissen geführt. So folgert z. B. Rüdorff aus den seinen, dass das Kochsalz oberhalb — 9° C. wasserfrei, unterhalb dieser Temperatur aber als $NaCl, 2H_2O$ in der Lösung enthalten sei, während de Coppet annimmt, dass diese auch bei höherer Temperatur ein oder mehrere Hydrate enthalte. Brom- und Jodnatrium sind nach Rüdorff mit 4, nach de Coppet mit $3H_2O$ verbunden u. dgl. m.

Aber auch abgesehen von dieser Unsicherheit der Beobachtungen ist gegenwärtig nicht zu entscheiden, ob die unter Q aufgeführten Quantitäten mit den Molekulargewichten identisch sind. Die von Rüdorff nachgewiesene Gesetzmässigkeit lässt aber kaum bezweifeln, dass das Molekulargewicht $\mathfrak{M}$,

*) Beobachtung von Blagden.

wenn nicht der Quantität Q gleich, so doch jedenfalls ein rationales Vielfache derselben ist, dass also die Relation besteht:

$$\mathfrak{M} = n \cdot Q\,,$$

wo $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ gleich irgend einer ganzen Zahl ist. Da ferner aequivalente Mengen analoger Verbindungen, wie obige Beispiele zeigen, den Gefrierpunkt um ungefähr gleich viel erniedrigen, so darf man annehmen, dass innerhalb einer solchen Gruppe analoger Substanzen n einen und denselben Werth habe.

Es ist zu beachten, dass alle diese Zahlen nur für Temperaturen Geltung haben, welche unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers liegen. Mit wechselnder Temperatur verändert sich häufig die mit den verschiedenen Stoffen verbundene Wassermenge, was schon, so weit es auf die Krystallisation Einfluss übt, seit langer Zeit bekannt war und durch Rüdorff's Untersuchungen in weiterem Umfange bestätigt wird.

Auch die Concentration der Lösung übt Einfluss auf die gebundene Wassermenge, die z. B. beim Kupferchloride in der verdünnten, blauen Lösung dreimal so gross ist, als in der concentrirten, grünen. Erstere enthält $CuCl$, $12\,H_2O$, letztere $CuCl_2$, $4\,H_2O$. Dieser Wechsel des Wassergehaltes der Verbindung findet unterhalb des Gefrierpunktes nach Rüdorff's Beobachtung statt bei einem Gehalte der Lösung von 16 bis 20 Theilen wasserfreien Chlorides $CuCl_2$ auf 100 Theile Wasser. Wie die Farbenänderung der Lösung beim Erwärmen zeigt, enthalten bei höheren Temperaturen auch verdünntere Lösungen das grüne, wasserärmere Salz.

In derselben Art wie Rüdorff und de Coppet anorganische Salze untersuchten, hat Raoult*) die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch organische Verbindungen untersucht. Er fand, dass hier die Erniedrigung t dem nach Avogadro's Regel bestimmten Molekulargewichte nahezu umgekehrt proportional, also für

$$Q = \mathfrak{M} \quad \text{nahezu} \quad Q \cdot t = \mathfrak{M} \cdot t = \text{const.}$$

sei; d. h. dass jedes gelöste Molekulargewicht nahezu dieselbe Erniedrigung des Gefrierpunktes erzeuge, welches auch die Natur der Substanz sei. Für 17 Stoffe, darunter Ammoniak, etliche Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde, Ketone, Phenole, Amide und Nitrile, schwankte $\mathfrak{M} \cdot t$ nur zwischen $-1^0{,}55$ und $-1^0{,}94$ C., für die meisten sogar nur zwischen $-1^0{,}72$ und $-1^0{,}94$, also innerhalb ziemlich enger Grenzen, während die Molekulargewichte von $\mathfrak{M} = 17$

*) Compt. rend. 1882, **94**, 1517; **95**, 187, 1030.

is $\mathfrak{M} = 147$ variirten. Fast genau dieselben Erniedrigungen des Gefrierpunktes ($\mathfrak{M} . t = 1^0,71$ bis $1^0,95$) ergaben sich für die hypothetischen Molekulargewichte von 11 anderen organischen Verbindungen nur für eine, die Oxalsäure, eine erheblich grössere;

	Q	$Q.t$		Q	$Q.t$
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1°,92	Glycerin	$C_3H_8O_3$	1°,71
Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$	1 ,87	Mannit	$C_6H_{14}O_6$	1 ,80
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	1 ,95	Invertzucker	$C_6H_{12}O_6$	1 ,93
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	1 ,93	Milchzucker	$C_{12}H_{24}O_{12}$	1 ,81
Harnstoff	CH_4NO	1 ,72	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1 ,85
Oxalsäure	$C_2H_2O_4, 2H_2O$	2 ,29	Salicin	$C_{13}H_{26}O_7$	1 ,72

Es ist darnach nicht unwahrscheinlich, dass diese Quantitäten in der That die wirklichen Molekulargewichte darstellen. Bemerkenswerth ist namentlich, dass nach Raoult Rohrzucker und Milchzucker bei gleicher Concentration der Lösung eine nur halb so grosse Erniedrigung (—0°,054 und —0,050 für 1g in 100g Wasser) erzeugen als Invertzucker und Mannit (—0°,107 und —0°,099), entsprechend den doppelt so grossen Molekulargewichten, welche ihnen bereits nach ihrem chemischen Verhalten längst zugeschrieben wurden. Für andere Lösungsmittel als Wasser fand Raoult ähnliche Verhältnisse. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes derselben ergab sich um so grösser, je grösser das Molekulargewicht des Lösungsmittels.

§ 155.

Dass die unter Q in den Tafeln des vorigen Paragraphen aufgeführten Werthe nicht unter allen Umständen mit den für den flüssigen Zustand geltenden Molekulargewichten identisch, letztere vielmehr grösser seien, lässt sich aus der eigenthümlichen Erscheinung schliessen, dass die Wärme, welche beim Auflösen eines festen Körpers verschwindet, in der Regel nicht sofort vollständig beim Uebergange in den flüssigen Zustand verschluckt, sondern ein nicht unbeträchtlicher Theil derselben erst nachträglich absorbirt wird, wenn man die zuerst entstandene concentrirte Lösung durch weiteren Zustand des Lösungsmittels verdünnt. Dieses nachträgliche Verschwinden von Wärme kann wohl kaum anders gedeutet werden als durch die Annahme, dass beim Auflösen zuerst noch

grössere Gruppen von Molekeln ihren Zusammenhang bewahren, bei grösserer Verdünnung der Lösung aber auch dieser durch die Wirkung des Lösungsmittels aufgehoben und dabei Wärme verbraucht werde.

Der Kalisalpeter z. B. ist einer derjenigen Stoffe, deren concentrirte Lösung durch Verdünnung eine bedeutende Temperaturerniedrigung erleidet. Es ist darnach höchst unwahrscheinlich, dass derselbe beim Auflösen sofort in einzelne Molekeln von der Zusammensetzung KNO_3 zerfalle, was höchstens in ganz verdünnten und vielleicht nur in warmen Lösungen, vielleicht gar nicht geschehen wird. Wir dürfen daher für diesen Stoff mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Quantität $Q = KNO_3 = 100{,}9$ nur einen Bruchtheil des Molekulargewichtes, nicht dieses selbst darstellt.

Diese Auffassung macht auch die von Rüdorff und de Coppet beobachtete, aber nicht erklärte Thatsache verständlich, dass bei manchen Stoffen, z. B. den Nitraten von K, Na, NH_4, Ag, Pb u. a., der Gefrierpunkt langsamer sinkt, als die Concentration der Lösung zunimmt. Wenn sich mit steigender Concentration und fallender Temperatur grössere Aggregate von Molekeln bilden, so wird der Gefrierpunkt durch eine gleiche Quantität Salz weniger erniedrigt werden als in der verdünnteren bei höherer Temperatur gefrierenden Lösung, weil er, wie obige u. a. Beispiele zeigen, proportional der Anzahl der hinzutretenden Molekeln sinkt. Z. B. erniedrigen 4 Gew.-Th. Silbernitrat, $AgNO_3$, in 100 Th. Wasser gelöst, den Gefrierpunkt von 0 auf $-0{,}7^\circ$; sind aber in derselben Wassermenge schon 40 Th. des Salzes gelöst, so bewirken weitere 4 Th. nur eine Erniedrigung von $-4{,}85$ auf $-5{,}10^\circ$ C., also von nur $0{,}25^\circ$. Darnach scheint die 40% Lösung fast 3mal so grosse Molekularaggregate als die verdünnte zu enthalten.

Die Annahme grösserer, noch zusammenhängender Gruppen von Molekeln scheint für viele Fälle nothwendig zu sein, namentlich zur Erklärung des Erweichens mancher Stoffe vor dem Schmelzen. Auch der eigenthümliche zwischen Fest und Flüssig in der Mitte stehende Zustand der quellungsfähigen organischen Gewebe und ähnlicher Substanzen scheint sich aus ähnlichen Annahmen erklären zu lassen. Vielleicht auch beruht die Schwierigkeit, mit der gewisse Substanzen, die Graham*) als Colloide bezeichnet hat, durch poröse Membranen diffundiren, darauf, dass sie aus grösseren zusammenhängenden Aggregaten von Molekeln bestehen.

---

*) Phil. Trans. f. 1861, p. 183; Lieb. Ann. 1862, **121**, 1 ff.

So unvollständig und unsicher alle diese verschiedenen Anhaltspunkte für die Ermittelung der Molekulargewichte im tropfbaren Zustande auch jetzt noch sind, so lassen sie uns doch hoffen, dass es künftig möglich sein werde, die Grösse der Molekeln, wenn nicht nach absolutem, so doch wenigstens nach einem einheitlichen relativen Maasse zu ermitteln. Es sind dazu allerdings noch viele eigens zu diesem Zwecke angestellte Beobachtungen erforderlich.

§ 156.

Die Ermittelung des Molekulargewichtes starrer Körper scheint noch schwieriger zu sein als die der tropfbaren. Bis jetzt kennen wir besonders ein Hülfsmittel, das auf einigen Erfolg Aussicht gewährt; es ist dies der Isomorphismus.

Die Möglichkeit, aus diesem auf die Grösse des Molekulargewichtes zu schliessen, beruht auf der Voraussetzung, dass die isomorphe Vertretung durch eine gleiche Anzahl von Molekeln erfolge, also die einander isomorph vertretenden Quantitäten sich zu einander wie die Molekulargewichte verhalten. Erweislich ist die Richtigkeit dieser Voraussetzung bis jetzt nicht, doch hat sie grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Die Schlussfolgerungen aus derselben sind aber darum von geringer Tragweite, weil die Zahl der einander isomorphen Körper meist nicht gross, und weil ausserdem von keiner einzigen Verbindung das Molekulargewicht so weit sicher bekannt ist, dass es als Maassstab für die übrigen dienen könnte.

Nur soviel lässt sich bis jetzt aus dem Isomorphismus mit Bestimmtheit folgern, dass für manche und vielleicht sehr viele Stoffe das Molekulargewicht grösser angenommen werden muss, als die kleinste durch eine Formel ohne Bruchtheile von Atomgewichten auszudrückende stöchiometrische Quantität.

Für Titansäure z. B. würde diese dargestellt werden durch die Formel TiO_2. Da aber die eine Form dieser trimorphen Substanz, der Anatas, isomorph ist mit Tungstein, $CaWO_4$, Scheelbleierz, $PbWO_4$, und Gelbbleierz, $PbMoO_4$, so werden wir auch im Anatas vier Sauerstoffatome anzunehmen und ihm die Formel Ti_2O_4 zu geben haben, da die durch diese ausgedrückte Quantität die durch vorstehende Formeln dargestellten isomorph vertritt. Mit den vier genannten Stoffen ist auch der Fergusonit isomorph, der im wesentlichen aus dem Yttriumsalze der Niobsäure besteht, und daher wahrscheinlich $YNbO_4$ ist.

Obschon solcher Fälle noch viele bekannt sind, bleiben doch alle aus dem Isomorphismus auf die Grösse des Molekulargewichtes gezogenen Schlüsse aus den angegebenen Gründen bis jetzt sehr vereinzelt. Nur eine viele Verbindungen umfassende eingehende Vergleichung der Krystallgestalt und der Zusammensetzung der Stoffe wird unsere Einsicht in dieses Gebiet wesentlich fördern: doch wird auch sie die wirklichen Molekulargewichte zu ermitteln kaum vermögen, sondern sie wird nur zeigen, dass gewisse Werthe, welche heute noch häufig als die Molekulargewichte angesehen und behandelt werden, nur Bruchtheile der wirklichen Molekeln sein können. Sie wird also gewisse Werthe als zu klein ausschliessen; aber sie wird nicht die Gewähr bieten, dass diejenigen stöchiometrischen Quantitäten, welche gross genug sind, um allen Anforderungen des Isomorphismus gerecht zu werden, doch nicht auch noch kleiner sind als die wirklichen Molekulargewichte.

Aus diesen und ähnlichen Betrachtungen ist ersichtlich, wie schwierig es ist, für flüssige und feste Stoffe die Masse ihrer Molekeln zu bestimmen. Es ist möglich, dass die fortschreitende Erkenntniss uns mehr und mehr die Mittel liefern wird, auch hier das Problem zu lösen; vielleicht werden uns dazu die einen oder anderen physikalischen Eigenschaften der Stoffe einst die Hülfsmittel bieten; möglich aber auch, dass, wenigstens in vielen Fällen, der Begriff der Molekeln streng genommen hier nicht mehr dem thatsächlichen Verhältnisse entspricht, eine bestimmte räumliche Abgrenzung solcher kleinen Massensysteme von einander häufig gar nicht stattfindet. Jedenfalls ist grosse Vorsicht nöthig, wenn man den von den gasförmigen Stoffen abstrahirten Begriff auf feste Körper und Flüssigkeiten übertragen will.

§ 157.

Durch die Unkenntniss der Molekulargewichte der tropfbaren und starren Körper wird die Bestimmung der Atomverkettung in denselben nicht unbeträchtlich erschwert, jedoch nicht verhindert. Wir dürfen nach allen bisherigen Beobachtungen mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass beim Uebergange aus dem gasigen in die anderen Aggregatzustände die Reihe der Atome in der Kette nur in seltenen Fällen eine Aenderung erleidet, die dann in der Regel durch die veränderten Eigenschaften der betreffenden Substanz erkennbar wird. Es scheint darnach gerechtfertigt, dass wir in den tropfbaren und starren Körpern dieselbe

Atomverkettung annehmen, welche ihnen im Gaszustande zukommt. Wir sind dazu um so mehr befugt, als unsere Ansichten über diese Verkettung zum grossen Theile aus den Eigenschaften und dem Verhalten fester und besonders tropfbar flüssiger Verbindungen theils hergeleitet, theils durch dieselben bestätigt worden sind.

Etwas weiter geht schon die Annahme, dass auch bei der Substitution neuer Elemente oder Radicale für ihnen gleichwerthige in der Verbindung enthaltene in der Regel die Ordnung der übrigen Atome nicht gestört werde. Auf dieser Voraussetzung beruhen u. a. die Ansichten über die Atomverkettung der Salze von Säuren, deren Molekulargewicht und Constitution bekannt ist, während die ihrer Salze nicht unmittelbar bestimmt werden können. Umgekehrt wird unter derselben Voraussetzung die Atomverkettung mancher Säuren, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, aus der ihrer Aether oder Ester abgeleitet. Diese Herleitung entspricht ganz der in § 148 besprochenen Art, wie man vom Molekulargewichte einer dieser Verbindungen auf das der anderen schliesst. Man lässt die Atome oder Radicale, welche den Wasserstoff der Säuren ersetzen, auch an dessen Stelle treten.

Sind diese für denselben eintretenden Atome oder Radicale ebenfalls, wie der Wasserstoff, einwerthig, so gestaltet sich die Sache äusserst einfach; der Wasserstoff wird durch dieselben Atom für Atom vertreten; z. B.:

aus Salzsäure	wird	Chlorkalium:
HCl		KCl ,
aus Ameisensäure	wird	Kaliumformiat:
$H{-}CO{-}O \vdots {-}H$		$H{-}CO{-}O{-}K$,
aus Essigsäure	wird	Methylacetat:
$H_3C{-}CO{-}O \vdots {-}H$		$H_3C{-}CO{-}O{-}CH_3$.

Beim Eintritte mehrwerthiger Atome oder Radicale für den einwerthigen Wasserstoff lässt man ebenfalls durch jene dieselben Affinitäten gesättigt werden, die vorher den Wasserstoff gebunden erhielten. Die Sache bleibt auch hier sehr einfach, so lange in jeder Molekel nur ein Wasserstoffatom vertreten wird, z. B.:

aus 2 Mol. Ameisensäure wird 1 Mol. Calciumformiat:

$$\frac{H{-}CO{-}O \vdots {-}H}{H{-}CO{-}O \vdots {-}H} \qquad H{-}CO{-}O{-}Ca{-}O{-}CO{-}H \text{ ,}$$

aus 2 Mol. Silberacetat wird 1 Mol. Aethylenacetat:

$$\frac{H_3C-CO-O\vdots Ag}{H_3C-CO-O\vdots Ag} \qquad \begin{matrix} H_3C-CO-O-CH_2 \\ | \\ H_3C-CO-O-CH_2 \end{matrix}$$

ganz analog der nach Avogadro's Regel nachweisbaren Umsetzung, durch welche aus

2 Mol. Jodaethyl 1 Mol. Aethyloxyd oder 1 Mol. Zinkaethyl wird:

$$\begin{matrix} H_3C-H_2C\vdots J \\ H_3C-H_2C\vdots J \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_3C-H_2C \\ H_3C-H_2C \end{matrix}\!\!>O \qquad \begin{matrix} H_3C-H_2C \\ H_3C-H_2C \end{matrix}\!\!>Zn\,.$$

Sind aber mehre Wasserstoffatome innerhalb derselben Molekel vertretbar, so macht sich die schon in § 148 besprochene Unsicherheit geltend. Es bleibt zweifelhaft, ob z. B. die Constitution des Baryumsulfates dargestellt wird durch

$$SO_2<\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>Ba \quad \text{oder durch} \quad SO_2<\begin{matrix} O-Ba-O \\ O-Ba-O \end{matrix}>SO_2$$

oder durch eine noch längere geschlossene Kette.

Derselbe Zweifel tritt ein für die Oxyde mit unbekanntem Molekulargewichte, die ebenfalls schon § 150 erwähnt wurden. Die ihrer Einfachheit wegen bequemen, aber durchaus willkürlich für den Ausdruck der Molekulargewichte gewählten Formeln, z. B. des Zinkoxydes und des Quecksilberoxydes ZnO und HgO stellen schwerlich die Constitution dieser Oxyde richtig dar. So kleine Molekeln würden gewiss sehr leicht flüchtig sein, da dies beide Bestandtheile sind. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass die Molekeln dieser Oxyde längere in sich zurücklaufende Ketten bilden, etwa:

$$\begin{matrix} Hg-O-Hg-O \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ O-Hg-O-Hg \end{matrix} \quad \text{oder dgl. m.*)}$$

In der Hauptsache beruht diese und zahlreiche ähnliche Unsicherheiten unserer Kenntniss der Atomverkettung in starren und tropfbaren Körpern auf der Unkenntniss der Molekulargewichte, welche den Stoffen in Wirklichkeit zukommen. Der Fortschritt der Wissenschaft auf diesem Gebiete ist daher ganz wesentlich abhängig von der Auffindung einer guten Methode, welche in ähnlich einheitlicher und consequenter Weise, wie Avogadro's Hypothese für den Gaszustand, die Ermittelung der Molekulargewichte auch für den tropfbaren und starren Zustand ermöglichen wird.

---

*) Diese Ansicht ist neuerdings auch von L. Henry ausgesprochen und ausführlich begründet worden. (Études de chimie moléculaire, Bruxelles, 1879. Extrait des Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 1879.)

IX. Der chemische Werth, die Valenz oder das Sättigungsvermögen der Atome.

§ 158.

Eine der wesentlichsten Voraussetzungen, auf welchen die gegenwärtige Erforschung der Atomverkettung und der durch diese erzeugten Constitution oder Structur der chemischen Verbindungen beruht, ist die Kenntniss des chemischen Werthes der Atome, den man auch als Valenz, Sättigungsvermögen, Sättigungscapacität oder auch als die Anzahl der dem Atome zukommenden Verwandtschaftseinheiten zu bezeichnen pflegt. Der erst in neuerer Zeit entwickelte Begriff des chemischen Werthes ist, wie in § 90—93 angegeben, aus den zunächst empirisch aufgestellten chemischen Typen hervorgegangen. Die Nothwendigkeit, diesen Begriff einzuführen, ergab sich aus der Beobachtung, dass das Vermögen der verschiedenen Elemente, andere zu binden, verschieden ist nicht nur in der Intensität, mit welcher diese Bindung geschieht, sondern auch in der Anzahl von Atomen, welche ein Atom des betreffenden Elementes zu binden vermag (vgl. § 92 ff.). Durch den Begriff des chemischen Werthes ist der seit lange benutzte, aber nie streng durchgeführte Begriff des chemischen Aequivalentes erst zur vollen Klarheit entwickelt und in das richtige Verhältniss zu dem Begriffe des Atomgewichtes gesetzt worden, mit dem er bis dahin nur zu oft verwechselt und zusammengeworfen wurde. Als chemischen Werth bezeichnen wir das Verhältniss des Atomgewichtes zum Aequivalentgewichte; der chemische Werth ist also eine reine Zahl, und zwar, wie die Erfahrung gelehrt hat, stets eine rationale Zahl. Dieselbe giebt an, wie vielmal das Aequivalentgewicht

des betreffenden Elementes in seinem Atomgewichte enthalten ist.

Nach welchen Regeln das Atomgewicht der Elemente ermittelt wird, ist bereits ausführlich besprochen worden. Es bleibt hier noch anzugeben, in welcher Weise wir gegenwärtig den Begriff des Aequivalentgewichtes bestimmen, der im Laufe der Entwickelung der chemischen Atomtheorie sehr bedeutende Schwankungen und Wandlungen durchgemacht hat. Eingeführt wurde der Ausdruck „Aequivalent“ bekanntlich von Wollaston in der Absicht, eine empirisch bestimmbare Grösse an die Stelle des durchaus hypothetischen Dalton'schen Atomgewichtes zu setzen. Aber schon Wollaston war nicht consequent in der Durchführung des Begriffes der „Gleichwerthigkeit“, welcher durch das Wort „Aequivalent“ ausgedrückt werden sollte. Seine sogenannten Aequivalentgewichte*) waren zum grossen Theile in Wirklichkeit hypothetische Atom- und Molekulargewichte, wie die Dalton's, nur z. Th. nach etwas anderen Gesichtspunkten bestimmt**). Dasselbe gilt von den Aequivalentgewichten Gmelin's und anderer späterer Autoritäten.

Es ist das in der Natur der Sache begründet, da von zwei verschiedenen Elementarstoffen niemals irgend welche Gewichte vollkommen gleichwerthig sein, sondern höchstens in irgend einem oder einigen Punkten nahe mit einander übereinkommen können. Je nachdem man nun von verschiedenen Gesichtspunkten aus die mehr oder minder nahe Gleichwerthigkeit betrachtete, ist man zu sehr verschiedenen Aequivalentgewichten gekommen. Der consequentesten Durchführung wäre von allen noch die elektrolytische Gleichwerthigkeit fähig gewesen, welche als aequivalent diejenigen Quantitäten hinstellt, welche in gleichen Zeiten durch einen und denselben galvanischen Strom elektrolytisch abgeschieden werden; aber wirklich durchgeführt ist dieser Gesichtspunkt nicht, vielmehr hat man für eine grosse Anzahl von Elementen stets ein Vielfaches des elektrolytischen Aequivalentes, z. B. für Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und andere das Dreifache desselben, als sogenanntes Aequivalent aufgestellt. Auch die elektrolytischen Aequivalente wurden im wesentlichen wie Atomgewichte angesehen

*) S. Kopp, Gesch. d. Chem., **2**, 375.

**) Für den Stickstoff z. B. war Dalton's Atomgewicht identisch mit dem heute angenommenen Aequivalentgewichte, während Wollaston's sogenanntes Aequivalentgewicht mit dem jetzigen Atomgewichte übereinkommt. Nach Dalton war die Formel des Ammoniaks NH, nach Wollaston NH_3.

und behandelt; sie unterschieden sich von den Berzelius'schen „einfachen Atomen" und den jetzt angenommenen Atomgewichten nur dadurch, dass sie nicht nach den von Avogadro und von Dulong und Petit ersonnenen Hypothesen, sondern nach dem Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse bestimmt wurden.

Dass eine strenge Unterscheidung zwischen Aequivalent- und Atomgewicht zu machen, beide Begriffe neben einander und nicht der eine statt des anderen zu benutzen sei, wurde erst in dem Kampfe zwischen dem dualistischen und dem unitaren oder typischen Systeme der Chemie erkannt. Durch diese Erkenntniss hat der Begriff des chemischen Aequivalentes eine viel bestimmtere und einfachere Bedeutung gewonnen: er ist eingeschränkt worden auf die Gleichheit in einer einzigen Hinsicht. Wir nennen gleichwerthig oder aequivalent jetzt die Quantitäten verschiedener Elemente, welche dieselbe Anzahl unter sich nicht verbundener Atome eines oder mehrer anderer Elemente zu binden vermögen, und sehen dabei gänzlich ab von der Intensität der Kraft, mit welcher diese Atome festgehalten werden, so wie von den Eigenschaften der durch die Vereinigung entstehenden Verbindung.

Da die Erfahrung ergiebt, dass dem Wasserstoffe von allen Elementen, wie das kleinste Atomgewicht, so auch das kleinste Aequivalentgewicht zukommt, und dass das Atomgewicht jedes anderen Elementes mindestens einem ganzen Atomgewichte Wasserstoff, oft einem Vielfachen, niemals aber einem Bruchtheile desselben aequivalent ist, so hat man das Atomgewicht des Wasserstoffes auch zur Einheit für die Aequivalentgewichte gewählt und bezeichnet als Aequivalentgewicht eines Elementes diejenige Quantität desselben, welche einem Atome Wasserstoff gleichwerthig ist.*)

Durch die Wahl dieser Einheit werden die Zahlenausdrücke für den chemischen Werth möglichst einfach. So weit bis jetzt die Erfahrung reicht, wird der Werth aller bekannten Elemente ausgedrückt durch eine der ganzen Zahlen 1 bis 6 oder wahrscheinlich 1 bis 8; das Atomgewicht eines beliebigen Elementes ist aequivalent entweder einem, oder zweien, oder dreien u. s. w. Atomen Wasserstoff; das Element ist entweder

*) Diese Annahme ist nicht unbestritten. Geuther (Jen. Zeitschr. [2] **6**, 1 Suppl., S. 119 ff.) glaubt, dass der Wasserstoff unter Umständen sein Aequivalent verdrei- oder verfünffache.

1werthig oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8werthig, d. h. sein Atom hat die Fähigkeit, eben so viele andere Atome zu binden, wie von 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Atomen Wasserstoff gebunden werden.

§ 159.

Die Bestimmung des Aequivalentgewichtes oder, was auf dasselbe hinauskommt, des chemischen Werthes ist eine der wichtigsten, aber auch schwierigsten Aufgaben, welche die theoretische Chemie gegenwärtig zu lösen hat. Ehe wir die zur Lösung derselben dienenden Hülfsmittel betrachten, haben wir zunächst die in neuerer Zeit mehrfach anfgeworfene Vorfrage zu besprechen, ob der chemische Werth eine constante Grösse, eine unveränderliche Eigenschaft der Atome sei, oder ob derselbe nur ein wesentlich durch die äusseren Umstände bedingtes und mit diesen veränderliches Verhalten der Atome darstelle. Diese Frage ist nicht immer mit der wünschenswerthen Klarheit erörtert worden, noch hat die Tragweite ihrer Beantwortung, die verschieden ist, je nachdem diese bejahend oder verneinend ausfällt, stets die richtige Beurtheilung erfahren.

Da es das Ziel aller Naturforschung ist, die wechselvollen Erscheinungen auf die in ihnen wirksamen unveränderlichen Grössen so zurückzuführen, dass jede Erscheinung sich als nothwendige Folge der Beschaffenheit dieser unveränderlichen Grössen und ihrer wechselseitigen Beziehungen darstellt, so ist klar, dass die chemische Forschung sehr wesentlich gefördert würde, wenn es gelänge zu beweisen, dass die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen sich mit Nothwendigkeit ergäbe aus einem unveränderlichen Sättigungsvermögen der Atome und den äusseren Umständen, unter welchen dieselben mit einander in Wechselwirkung treten. Der Versuch, aus der hypothetischen Annahme einer constanten Sättigungscapacität, eines unveränderlichen chemischen Werthes der Atome, die erfahrungsgemäss in der Zusammensetzung der Verbindungen vorkommenden Regelmässigkeiten zu erklären, ist der erste nothwendige Schritt auf diesem Wege. Die entgegengesetzte, ebenfalls zunächst hypothetische Annahme, das Sättigungsvermögen sei veränderlich, ist dagegen zunächst kein Versuch zu einem Fortschritte; denn ein solcher würde erst vorliegen, wenn man über die Ursache dieser Veränderlichkeit eine Hypothese zu bilden

suchte. Dieser Unterschied ist oft nicht gehörig beobachtet worden. Während einige Forscher bemüht waren, aus der Annahme eines unveränderlich den Atomen zukommenden Sättigungsvermögens die wechselnden Atomverkettungen nach einem einheitlichen Gesichtspunkte herzuleiten, glaubten andere genug gethan zu haben, wenn sie den Atomen eines bestimmten Elementes in der einen Verbindung diesen, in der anderen jenen beliebigen chemischen Werth beilegten, je nachdem ihnen dieser oder jener Werth am besten geeignet erschien, für die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen eine sogenannte „Erklärung" zu geben. Es wurde dabei übersehen, dass eine vermittelst beliebiger Annahmen durchgeführte willkürliche Deutung nicht für einen wissenschaftlichen Erklärungsversuch gelten kann, vielmehr nichts weiter ist als ein „Ausdruck unserer Unkenntniss des ursächlichen Zusammenhanges der Erscheinungen"*). Ein Erklärungsversuch würde voraussetzen, dass die Verschiedenheit der einem und demselben Elemente in verschiedenen Verbindungen beigelegten chemischen Werthe auf eine bestimmte Ursache zurückgeführt würde.

Wenn man z. B. die beobachtete Thatsache, dass ein Atom Kohlenstoff in der Kohlensäure doppelt so viel Sauerstoff bindet als im Kohlenoxyde, durch den Ausdruck wiedergiebt, der Kohlenstoff habe in der Kohlensäure einen doppelt so grossen chemischen Werth als im Kohlenoxyde, so ist das keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung, welche sich unbefugt in die Form einer Erklärung hüllt. Obschon das ohne weiteres klar sein sollte, sind doch Umschreibungen der gleichen Art im Laufe des letzten Jahrzehndes sehr häufig für wirkliche Erklärungen nicht nur ausgegeben, sondern auch angenommen worden. Wie man früher glaubte, von der näheren Untersuchung der wechselvollen Erscheinungen des organischen Lebens sich durch die Annahme einer alles besorgenden Lebenskraft dispensiren zu dürfen, so haben neuerdings manche Chemiker gemeint, in der „wechselnden Valenz" einen allen Anforderungen genügenden Erklärungsgrund für die wechselnden stöchiometrischen Verhältnisse zu besitzen. Solche Täuschungen können aber dem Fortschritte der Wissenschaft nur hinderlich sein, da sie von einer ernsthaften und gründlichen Prüfung der Frage abhalten, ob jedem Atome eine bestimmte nur von seiner stofflichen Natur abhängige

*) „l'expression de l'ignorance où nous sommes des véritables causes." Laplace, Essai philosophique sur les probabilités. 3me édit. Paris, 1816, p. 3.

und daher wie diese unveränderliche Beschaffenheit zukommt, durch welche die Anzahl anderer Atome bestimmt und begrenzt wird, welche es an sich zu ketten vermag; oder ob diese Fähigkeit, und somit auch die Natur des Atomes selbst, veränderlich ist.

Es ist durchaus nicht unmöglich, dass die Grössen, welche wir jetzt als Atome bezeichnen, in ihrem inneren Wesen veränderlich sein könnten. Besonders seit die grosse Veränderlichkeit der specifischen Wärme, einer der Fundamentaleigenschaften der Atome, bekannt wurde, ist die Veränderlichkeit der Atome selbst nicht mehr unwahrscheinlich. Da indessen die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur sich wohl auch auf eine Veränderung des Bewegungszustandes unveränderlicher Atome zurückführen lässt, und die Atome sich, so weit unsere Forschung reicht, bisher in vielen wesentlichen Dingen als durchaus constant und unveränderlich gezeigt haben, so ist es zweckmässig, die Atome zunächst und bis zum Beweise des Gegentheiles als unveränderliche Grössen zu betrachten und den Versuch zu machen, die wechselnde Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus einem unveränderlichen chemischen Werthe der Atome und den veränderlichen äusseren Umständen herzuleiten, unter welchen dieser zur Geltung kommt oder mehr oder weniger in seiner Wirkung beeinträchtigt wird. Gelingt dieser Versuch nicht, so sind diejenigen Veränderungen zu ermitteln und in ihren Ursachen zu erforschen, welche nothwendig als innerhalb der Atome vorgehend angenommen werden müssen, um eine mit den Thatsachen übereinstimmende Theorie zu ermöglichen.

§ 160.

Die Bestimmung des Aequivalentgewichtes und des chemischen Werthes eines Elementes erfordert gegenwärtig die Erfüllung einiger Voraussetzungen, die nach der früheren, weniger strengen Auffassung unwesentlich und überflüssig erschienen. Da man früher als aequivalent alle diejenigen Quantitäten der Elemente bezeichnete, welche sich mit der gleichen Menge eines anderen Stoffes verbinden, ganz ohne Rücksicht darauf, ob sie in dieser Verbindung auch eine gleiche Anzahl von Affinitäten äussern, dann aber in Folge der Entwickelung der Theorie der Atomverkettung den Begriff der Aequivalenz näher dahin bestimmte, dass nur solche Quantitäten verschiedener Elemente als

wirklich gleichwerthig oder aequivalent gelten, welche eine gleiche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten äussern, d. h. gleiche Mengen anderer Stoffe unmittelbar und ohne Vermittelung dritter zu binden vermögen, so ist zunächst die Art der Atomverkettung in den Verbindungen zu ermitteln, aus deren Zusammensetzung auf den chemischen Werth der Elemente geschlossen werden soll.

Die erst in neuerer Zeit diesen Definitionen eingefügte nähere Bestimmung, dass die Verbindung eine unmittelbare, nicht durch andere Elemente vermittelte sein soll, bildet den wesentlichsten Unterschied gegen die früher gebräuchlichen Annahmen. Durch sie wird die Ermittelung des Aequivalentgewichtes eines Elementes sehr bedeutend erschwert; aber diese Erschwerung war nothwendig, um die Aufgabe scharf zu bestimmen und eine eindeutige Lösung derselben zu ermöglichen. Es wurde durch die Einführung dieser schärferen Bestimmung eine verderbliche Willkür beseitigt, welche lange Zeit hindurch dem Begriffe der chemischen Aequivalenz eine nur sehr zweifelhafte Bedeutung gewährte, das Aequivalentgewicht zu einer vieldeutigen Grösse machte und sein Verhältniss zum Atomgewichte völlig verdunkelte und verwirrte.

Während früher zur Ermittelung des Aequivalentgewichtes eines Elementes die Kenntniss der Zusammensetzung einer oder einiger seiner Verbindungen für genügend erachtet wurde, ist jetzt ausserdem noch die Kenntniss der Atomverkettung in diesen Verbindungen erforderlich, welche ihrerseits die Kenntniss des Molekulargewichtes der Verbindung und des Atomgewichtes des betreffenden Elementes voraussetzt. Es ist hiernach sogleich ersichtlich, dass nicht die Kenntniss der stöchiometrischen Zusammensetzung jeder beliebigen Verbindung die Ermittelung des Aequivalentgewichtes, wie man früher meinte, ermöglicht. Es sind vielmehr alle diejenigen Verbindungen zu dieser Ermittelung ungeeignet, deren Atomverkettung wir nicht sicher und genau genug kennen, um angeben zu können, mit wie vielen und welchen anderen Atomen jedes Atom des Elementes, dessen Aequivalent bestimmt werden soll, unmittelbar verbunden ist. Die grösste Sicherheit der Bestimmung gewähren diejenigen Verbindungen, deren Molekel neben einem einzigen Atome des zu untersuchenden Elementes nur einwerthige Atome oder Radicale enthält, da bei diesen die Möglichkeit einer Verkettung unter sich ausgeschlossen ist, folglich alle mit jenem einzigen Atome unmittelbar verbunden angenommen werden müssen.

Es sind das namentlich die in § 90 unter I. bis VI. als typisch aufgeführten, sowie die ihnen entsprechenden Verbindungen mit einwerthigen, d. h. bis auf eine einzige Verwandtschaftseinheit des Kohlenstoffes völlig gesättigten Kohlenwasserstoffradicalen, wie Jodmethyl: $J(CH_3)_1$, Jodaethyl: $J(C_2H_5)_1$, Fluormethyl: $F(CH_3)_1$, Quecksilberaethyl: $Hg(C_2H_5)_2$, Boraethyl: $B(C_2H_5)_3$, Siliciumaethyl: $Si(CH_5)_4$ u. a. m. Ausser den dort aufgeführten Verbindungen sind für die Werthbestimmung noch besonders wichtig das Fluormethyl: $F(CH_3)$, Zinkmethyl: $Zn(CH_3)_2$ und das Bleimethyl: $Pb(CH_3)_4$, aus deren Molekulargewicht und Zusammensetzung hervorgeht, dass das Fluor ein, das Zink zwei und das Blei vier einwerthige Radicale zu binden vermag.

§ 161.

Versucht man aber aus der Zusammensetzung der in § 90 und 160 aufgeführten Verbindungen den chemischen Werth der Elemente abzuleiten, so muss es sofort auffallen, dass etliche Elemente Verbindungen mit bald mehr bald weniger einwerthigen Elementen bilden, z. B. $HgCl$ und $HgCl_2$, PCl_3 und PF_5, WCl_5 und WCl_6. Es fragt sich, ist hier das Quecksilber im Chlorüre ein-, im Chloride zweiwerthig? der Phosphor drei- und fünf-, das Wolfram fünf- und sechswerthig? Ueber diese Frage würde nicht so viel gestritten sein, wenn man sich vorerst über den Sinn derselben verständigt hätte. Soll mit den Ausdrücken „ein-, zwei-, dreiwerthig" u. s. w. nur gesagt sein, mit wie viel einwerthigen Atomen oder deren Aequivalent ein Atom in einer bestimmten Verbindung vereinigt sei, so ist selbstverständlich z. B. das Quecksilber im Kalomel, $HgCl$, einwerthig, im Sublimate, $HgCl_2$, aber zweiwerthig. Dann sind aber diese Bezeichnungen weiter nichts als ein Ausdruck für die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen, und werden so nicht selten gebraucht, weil es an einem anderen bequemen Ausdrucke fehlt.

Definirt man dagegen den chemischen Werth als eine Eigenschaft der Atome, als die Fähigkeit, sich mit einer gewissen Anzahl anderer zu verbinden, so kann man darüber streiten, ob diese Fähigkeit veränderlich sei oder nicht. Nach der einen Ansicht ändert das Atom seine eigene Natur, je nach der Anzahl anderer, die es bindet; einwerthiges Quecksilber ist etwas anderes als zweiwerthiges, es besitzt eine Affinität weniger als dieses; ebenso sind drei- und fünfwerthiger Phosphor an sich verschiedene Stoffe. Nach der anderen bleibt das Atom selbst

ungeändert, mag es mit mehr oder weniger anderen verbunden sein. Wie die Tragkraft eines Magneten nicht durch ein beliebiges Gewicht, das ihm zufällig anhängt, gemessen wird, sondern nur durch das Maximum, das er zu tragen vermag, so wird das Sättigungsvermögen eines Atomes nicht bestimmt durch die Anzahl von anderen Atomen, die es in irgend einer beliebigen Verbindung fesselt, sondern nur durch die grösste Anzahl, die es überhaupt zu binden vermag. Nach dieser Auffassung bindet das Quecksilber im Kalomel nur ein Atom Chlor, nicht weil es seine Natur geändert hätte, sondern weil es nicht mehr binden kann, als ihm geboten wird. Diese Anschauung ist ohne Zweifel die einfachere. Die Annahme, dass mit der veränderten Sättigung auch das Sättigungsvermögen, der chemische Werth variire, ist mindestens überflüssig*). Aus der Darstellbarkeit der höheren Verbindungen aus den niederen geht ohne Frage hervor, dass der chemische Werth, das Sättigungsvermögen in den niederen nicht erschöpft ist, diese also kein Maass für den chemischen Werth darstellen.

§ 162.

Man hat die Möglichkeit, dass die Affinitäten der Atome in manchen Verbindungen ungesättigt seien, ganz leugnen, die Annahme ungesättigter Verwandtschaften ganz vermeiden wollen, jedoch mit Unrecht.

Wenn auch in manchen organischen Verbindungen, in denen man früher ungesättigte Affinitäten annahm, wahrscheinlich nicht diese, sondern doppelte Bindung der C-atome (z. B. in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} u. s. w.) bestehen mag, so bleiben doch noch manche Verbindungen übrig, welche eine solche oder ähnliche Annahme nicht zulassen.

Im Kohlenoxyde, CO, ist das Kohlenstoffatom offenbar nur zur Hälfte durch das Sauerstoffatom gesättigt. Dass seine zwei übrigen Affinitäten sich wechselseitig sättigen sollten, wofür einige Autoren sich ausgesprochen, ist doch, für jetzt wenigstens, nur eine die Thatsache umschreibende Redensart. Der Existenz jener zwei

*) Aus der Vermischung und Verwechselung der Begriffe „Sättigung“ und „Sättigungsvermögen“, die oft beide durch Werth oder Valenz wiedergegeben wurden, sind sehr viele Missverständnisse hervorgegangen; s. z. B. Geo. A. Smyth, Entwickelung der theoretischen Ansichten über die gepaarten Schwefelverbindungen, Berlin, 1876, S. 94.

ungesättigten Affinitäten entspricht die Leichtigkeit, mit welcher das Kohlenoxyd sich mit Chlor zu Phosgen vereinigt:

$$O{=}C{=}{*\atop *} + Cl{-}Cl = O{=}C{=}Cl_2 \; .$$

Dass diese Bildung des Phosgenes nicht unter allen Umständen, sondern nur unter der Einwirkung des Lichtes vor sich geht, könnte scheinbar für die Ansicht geltend gemacht werden, dass die Affinitäten nicht frei seien, sondern erst durch die Wirkung des Lichtes frei gemacht würden. Dieses Argument ist indessen hinfällig, da die Nothwendigkeit der Wirkung des Lichtes sich vollkommen dadurch erklärt, dass durch dieselbe erst die Verbindung der beiden zu einer Molekel vereinigten Chloratome gelockert oder gelöst werden muss. Ebenso ist es vollkommen begreiflich, dass das Kohlenoxyd seine beiden ungesättigten Affinitäten nicht schon bei gewöhnlicher, sondern erst bei hoher Temperatur durch freien Sauerstoff sättigt; denn damit diese Sättigung möglich sei, ist zuvor die Zerlegung einer Sauerstoffmolekel erforderlich:

$$2CO + OO = 2CO_2 \; ,$$

die in höherer Temperatur leichter geschieht als bei niederer. Durch den lose gebundenen Sauerstoff der Chromsäure findet, wie E. Ludwig*) gezeigt hat, die Oxydation zu CO_2 schon bei niederer Temperatur statt.

Wie mit Chlor und mit Sauerstoff geht das Kohlenoxyd bekanntlich auch mit vielen anderen Stoffen Verbindungen ein. Das Kupferchlorür z. B. verbindet sich, wie mit Chlor oder Sauerstoff, so auch mit Kohlenoxyd. Höchst charakteristisch ist, dass das Kohlenoxyd sogar manche Metalle aus ihren Verbindungen abzuscheiden vermag, z. B. das Zink und Natrium aus ihrer Verbindung mit dem Aethyl, C_2H_5, mit dem sich statt ihrer das Kohlenoyyd zu Propion, $C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5$, vereinigt**).

Eine andere unzweifelhaft ungesättigte Verbindung ist das Stickoxyd, NO, und ebenso bei Temperaturen über 150° C. das Stickstoffbioxyd (Untersalpetersäure), NO_2. Diese Verbindungen erscheinen ungesättigt, mag man nun den Stickstoff für drei- oder für fünfwerthig halten, und zwar ist die Anzahl der nicht gesättigten Verwandtschaften in jedem Falle, wie man auch die Sache ansehen mag, ungerade. Es fällt also hier unbedingt auch jene

*) Lieb. Ann. 1872, **162**, 47.

) J. A. Wanklyn, Phil. Mag. [4], 1866, **31, 505.

beim Kohlenoxyde erwähnte Ausrede weg, dass die Affinitäten eines und desselben Atomes sich gegenseitig zu sättigen vermöchten.

Die leichte, schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Oxydation des Stickoxydes durch Sauerstoff ist allgemein bekannt als die wesentliche Bedingung der Schwefelsäurefabrikation. Ebenso wie mit Sauerstoff vermag sich das Stickoxyd auch mit Chlor, Brom u. a. Stoffen zu verbinden.

§ 163.

Ungesättigte Verbindungen bilden nachweislich auch einige Metalle. So fand z. B. Mitscherlich für das Chlorür und das Bromür des Quecksilbers die Dampfdichten 8,35 und 10,14, aus denen sich die Molekulargewichte berechnen zu:

$$235{,}3 = HgCl \text{ und } 279{,}7 = HgBr \,.$$

In den Molekeln dieser Verbindungen erscheint also nur eine der zwei Affinitäten des bivalenten Quecksilberatomes gesättigt. Um diese Unregelmässigkeit zu beseitigen, machte Kekulé*) die Annahme, die genannten Verbindungen hätten im festen Zustande die durch Hg_2Cl_2 und Hg_2Br_2, auszudrückenden Molekulargewichte; bei der Vergasung aber zerfielen sie in Metall und die höhere Chlor-, resp. Bromstufe:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg \,,$$
$$Hg_2Br_2 = HgBr_2 + Hg \,.$$

Den nach dieser Ansicht entstehenden Gemengen würden allerdings im Gaszustande dieselben mittleren Dichtigkeiten zukommen, wie den Verbindungen, deren Molekulargewichte ausgedrückt werden durch die Formeln $HgCl$ und $HgBr$. Die Ansicht ist also mit der Beobachtung nicht im Widerspruch. Man kann für dieselbe ausserdem anführen, dass bei der Sublimation von Kalomel (Chlorür) jedesmal die Bildung einer gewissen, wenn auch kleinen Menge von Sublimat (Chlorid) beobachtet wird**). Indessen ist nicht zu übersehen, dass durch jene Annahme Kekulé's die Schwierigkeit keineswegs gehoben wird; denn statt zweier Molekeln $HgCl$, in deren jeder eine Affinität ungesättigt ist, erhalten wir nach jener Annahme eine vollständig geschlossene Molekel, $HgCl_2$, und eine andere, Hg, mit zwei unbefriedigten Affinitäten. Zudem leuchtet nicht ein, warum das eine Atom Hg

*) Lehrbuch **1**, 498.

) Gmelin, Handb. 5. Aufl., **3, 511; später bestätigt von Erlenmeyer und von Odling; s. Will, Jahresber. f. 1864, S. 280.

dem anderen, ihm völlig gleichen, beide Chloratome entziehen soll, statt dass dieselben sich gleichförmig auf beide vertheilten. Bekennt man sich dagegen zu der Ansicht, die Molekel des gasförmigen Chlorürs sei $HgCl$, so kann man immer noch annehmen, dass bei der Rückkehr in den festen Zustand je zwei Molekeln ihre noch übrige Affinität gegenseitig sättigen und so zu der geschlossenen Verbindung Hg_2Cl_2 zusammentreten.

Wollte man auch andere Verbindungen mit theilweise ungesättigten Verwandtschaften der besprochenen Ansicht analog betrachten, so müsste man consequenter Weise annehmen, das Kohlenoxyd sei ein Gemenge aus Kohlensäure und isolirten Kohlenstoffatomen, das Stickoxyd aus Sauerstoff und Stickstoff:

$$2\,\overset{''''}{C}\overset{''}{O} = \overset{''''}{C}\overset{''}{O}_2 + \overset{''''}{C}\,,$$

$$2\,\overset{'''}{N}\overset{''}{O} = \overset{'''}{N}\overset{'''}{N} + \overset{''}{O}\overset{''}{O}\,,$$

Annahmen, deren vollständige Unhaltbarkeit zu Tage liegt.

Müssen wir aber annehmen, dass im Kohlenoxyde zwei der Affinitäten des quadrivalenten Kohlenstoffes, im Stickoxyde eine des tri- oder quinquivalenten Stickstoffes ungesättigt vorhanden sind, so hat es keine Schwierigkeit, für die Molekel des metallischen Quecksilbers (und ebenso des Kadmiums) beide vorhandenen, für die des Quecksilberchlorür's und Bromür's eine von zweien als ungesättigt anzusehen; um so mehr da die Affinitäten des Quecksilbers fast überall schwächer erscheinen als die des Kohlenstoffes und des Stickstoffes.

Die Atome der genannten beiden Metalle sind aber schwerlich die einzigen, welche im ungesättigten oder nur theilweise gesättigten Zustande existiren können. Nach den Beobachtungen über die Dissociation*) chemischer Verbindungen ist es sehr wahrscheinlich, dass durch hinreichend hohe Temperaturen alle Verbindungen in Atome aufgelöst werden. Ist dies der Fall, so existiren bei diesen hohen Temperaturen die Atome aller Elemente im ungesättigten Zustande. Es ist also nicht befremdend, wenn für einige Elemente dieser Zustand schon bei verhältnissmässig nicht sehr hohen Temperaturen eintritt.

Ist demnach die Existenz von ungesättigten oder theilweise gesättigten Atomen und Molekeln nicht wegzuleugnen, so haben wir uns zu hüten, dass wir nicht etwa aus ungesättigten Verbin-

*) Vergl. § 33, S. 77, und Abschn. XII.

dungen den chemischen Werth der Elemente zu bestimmen versuchen. Wir würden denselben sonst zu klein finden.

Die Gefahr eines solchen Irrthumes erscheint zwar auf den ersten Blick nicht sonderlich gross, da ja ungesättigte Verbindungen sich durch die Fähigkeit charakterisiren, durch Aufnahme neuer Atome in gesättigte überzugehen, und es demnach nicht schwierig sein sollte, ihre ungesättigten Affinitäten zu entdecken.

§ 164.

Indessen ist hier nicht zu übersehen, dass die Sättigung ungesättigter Verwandtschaften von mancherlei Bedingungen abhängig ist, die nicht immer klar zu Tage liegen. Das blosse Dasein ungesättigter Affinitäten an zweien sich begegnenden Atomen oder Molekeln genügt noch nicht zur Sättigung derselben. Ob diese eintritt oder nicht, hängt vielmehr noch von der Intensität der Anziehung ab, welche die ungesättigten Atome auf einander ausüben, und diese wiederum ist von der chemischen Natur beider Atome abhängig*) und ausserdem noch von den äusseren Umständen, unter denen sie sich begegnen, insbesondere von der Temperatur. Ist die Anziehung, welche die beiden ungesättigten Atome A und B auf einander ausüben, schwächer als die zwischen A und C wirksame, so kann es geschehen, dass die gesättigte Verbindung AC unter äusseren Bedingungen der Temperatur u. s. w. entsteht, welche die Entstehung der Verbindung AB nicht zulassen. Man würde daher einen Irrthum begehen, wollte man aus dem Umstande, dass A sich nicht mit dem ungesättigten B vereint, den Schluss ziehen, A besitze keine ungesättigte Affinität. Sind nun die Verwandtschaftskräfte, mit denen A ausgestattet ist, überhaupt schwach, so ist es sehr wohl möglich, dass es sich unter gewöhnlichen Umständen nur mit wenigen oder gar nur mit einem einzigen anderen Elemente zu verbinden im Stande ist. Ob wir nun in unseren Untersuchungen die richtigen Elemente finden und die erforderlichen äusseren Bedingungen einhalten, können wir mit Sicherheit nicht entscheiden. Ja, es erscheint, theoretisch betrachtet, durchaus nicht unmöglich, dass ein Atom oder Radical zwar Verwandtschaften besitzt, also Anziehungen auf andere ausübt, dass aber diese so schwach sind, dass unter den

*) Dies ist sehr bestimmt schon 1864 von E. Erlenmeyer hervorgehoben worden (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm., **7**, 629 ff.).

Umständen, unter denen wir unsere Versuche anstellen können, eine Sättigung überhaupt nicht zu erreichen ist. Wenn ein solcher extremer Fall wirklich vorkommt, so wird er sich voraussichtlich unserer Erkenntniss stets entziehen und daher vielleicht ein sonderliches Interesse überhaupt nicht beanspruchen dürfen. Seine Denkbarkeit aber lehrt uns das sehr ungleiche Gewicht erkennen, das für die Ermittelung des chemischen Werthes der Elemente positive und negative Ergebnisse unserer Versuche haben. Während die Darstellung einer einzigen Verbindung den Nachweis vorhandener Affinitäten erbringt, können auch Hunderte vergeblicher Versuche zur Darstellung einer Verbindung niemals mit Sicherheit die Abwesenheit der Verwandtschaften erweisen.

§ 165.

Da von der Mehrzahl der Elemente keine Verbindungen bekannt sind, deren Molekulargewicht hätte bestimmt werden können, so ist man in vielen Fällen genöthigt, den chemischen Werth der Elemente lediglich aus der stöchiometrischen Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit nur einwerthigen Atomen zu erschliessen, indem man ihn der grössten Zahl einwerthiger Atome gleichsetzt, welche in einer solchen Verbindung auf ein Atom des betreffenden Elementes enthalten sind.

Hiebei ist man ebenfalls der Gefahr ausgesetzt, den chemischen Werth zu klein zu finden, sobald in der untersuchten Verbindung mehre unter sich verbundene Atome des fraglichen Elementes enthalten sind.

Das Blei z. B. erscheint nach der Zusammensetzung seines höchsten Chlorides $PbCl_2$ als zweiwerthig, während aus dem Molekulargewichte seiner Methylverbindung $Pb(CH_3)_4$ hervorgeht, dass es in Wirklichkeit vierwerthig ist. Dieser scheinbare Widerspruch löset sich sehr einfach durch die Annahme, im Chloride seien je zwei Affinitäten der Bleiatome durch Verkettung der Metallatome unter sich gesättigt, etwa:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!>\! Pb = Pb \!<\!\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} Cl_2 = Pb - Pb = Cl_2 \\ | \qquad\ \ | \\ Cl_2 = Pb - Pb = Cl_2 \end{matrix} \quad \text{u. d. gl.}$$

Dies Beispiel macht ersichtlich, wie der chemische Werth bei Unkenntniss des Molekulargewichtes sehr leicht zu klein gefunden werden kann.

Man kann dieses sehr häufig vorkommende Verhältniss der Atome passend als Selbstsättigung oder Selbstbindung des Elementes bezeichnen.

Ein anderes Beispiel solcher Selbstsättigung liefert das Eisen, dessen höchstes Chlorid nur drei Atome Chlor auf ein Atom Eisen enthält. Da jedoch das Molekulargewicht dieser Verbindung durch Fe_2Cl_6 dargestellt wird (s. § 23), so muss in derselben das Eisen mehr als dreiwerthig sein; denn wenn jedes Atom desselben durch drei Affinitätseinheiten drei Atome Chlor bindet, so ist mindestens noch eine Einheit zum Zusammenhange mit dem zweiten Eisenatome erforderlich. Ob aber dieser Zusammenhang nur durch eine oder durch mehre Verwandtschaftseinheiten bewerkstelligt wird, ob also das Eisen vier- oder mehrwerthig ist, lässt sich zunächst nicht entscheiden. Das gleiche gilt vom Aluminium*), für dessen Chlorid das Molekulargewicht Al_2Cl_6 gefunden wurde.

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass, wo uns die Kenntniss des Molekulargewichtes geeigneter Verbindungen fehlt, wir den chemischen Werth eines Elementes von bekanntem Atomgewichte aus der stöchiometrischen Zusammensetzung seiner Verbindungen leicht zu klein, in der Regel aber nicht zu gross berechnen werden.

Um den durch Unkenntniss des Molekulargewichtes entstehenden Irrthümern auszuweichen, hat man möglichst solche Verbindungen zur Bestimmung des Werthes der Elemente benutzt, deren Dichtigkeit im Gaszustande bestimmt werden konnte. Diese Vorsicht ist jedenfalls gerechtfertigt in allen Fällen, in welchen, wie z. B. beim Bleie, die Verbindung von bekanntem Molekulargewichte den Werth des Elementes grösser oder doch nicht kleiner ergiebt, als er sich aus anderen Verbindungen berechnen würde.

§ 166.

Es sind aber vielfach die unzersetzt flüchtigen Verbindungen auch in solchen Fällen den nicht ohne Zerfall flüchtigen vorgezogen worden, in welchen sie den Werth der Elemente kleiner als diese ergeben. Besonders hat Kekulé alle diejenigen Verbindungen des Stickstoffes, Phosphors, Arsens und Antimones ver-

---

*) Weiter unten zu besprechende Beziehungen dieses Elementes machen andererseits wahrscheinlich, dass sein Atom nur dreiwerthig sei.

worfen, welche zwar im starren oder tropfbaren Zustande fünf einwerthige Atome auf ein Atom eines jener Elemente enthalten, beim Uebergange in den Gaszustand aber unter Abgabe von zwei Atomen in Verbindungen übergehen, die nur noch drei einwerthige auf ein Atom Stickstoff etc. enthalten. Aus dem gleichen Grunde hat er für den Schwefel und seine Verwandten alle Verbindungen mit mehr als zwei einwerthigen Atomen bei der Ermittelung des chemischen Werthes ausgeschlossen.

Es hatte zwar diese von Kekulé eingeführten Betrachtungsweise die zwei grossen Vorzüge, erstens, dass sie den chemischen Werth der Elemente nur aus Verbindungen von bekanntem Molekulargewichte ableitete, mithin das Gesetz der Atomverkettung nicht auf Stoffe anwandte, aus deren Zusammensetzung es nicht hätte hergeleitet werden können, und zweitens, dass sie die Verbindungen, in welchen die Elemente einen grösseren Werth zu haben scheinen, als sie in irgend einer ihrer gasförmigen Verbindungen zeigen, alle unter einen gemeinsamen umfassenden Gesichtspunkt brachte, dessen Berechtigung, wenigstens in vielen Fällen, keinem Zweifel unterliegt. Indessen haben spätere Beobachtungen gezeigt, dass Kekulé seiner Auffassung eine zu weite Ausdehnung gegeben und sie auf Verbindungen angewandt hatte, welche jetzt als unzweifelhafte Atomverkettungen erscheinen.

Während z. B. die Existenz von wohl charakterisirten Verbindungen, welche wie Salmiak, NH_4Cl, Hydrobromphosphorwasserstoff, PH_4Br, Hydrojodphosphorwasserstoff, PH_4J, Fünffachchlorphosphor, PCl_5, Fünffachbromphosphor, PBr_5, Fünffachchlorantimon, $SbCl_5$, u. a. m. auf je ein Atom des betreffenden Elementes fünf einwerthige Atome enthalten, Gerhardt*) und Couper**) veranlasste, dem Stickstoffe und analogen Elementen für eine Reihe von Verbindungen eine fünffache Sättigungscapacität zuzuschreiben, sprach andererseits Kekulé die Ansicht aus***), der Zusammenhang dieser nicht ohne Zersetzung flüchtigen Verbindungen werde nicht durch dieselbe Art von Kräften bewirkt, welche in den Molekeln gasförmiger Verbindungen die Atome mit einander verketten, sondern durch die Resultante aller Anziehungs-

*) Traité de chimie organique, **4**, 608, Note.

) Ann. chim. phys. [3], 1858, **53, 488.

***) an verschiedenen Stellen seines Lehrb. der organ. Chemie, z. B. 1, S. 142, 145, 443; übersichtlich zusammengefasst in einer Polemik gegen Naquet, Compt. rend. 1864, **58**, 510.

kräfte, welche die Atome der geschlossenen Molekel NH_3 auf die der Molekel HCl oder die Atome der Molekel PCl_3 auf die in Cl_2 u. s. w. ausübten. Mit anderen Worten, Kekulé betrachtete diese Verbindungen mit fünf einwerthigen Atomen nicht als Atomverkettungen nach den Schablonen:

$$N \left\langle \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \\ Cl \end{matrix} \right. \qquad P \left\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \qquad Sb \left\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right. ,$$

sondern als Aneinanderlagerungen von je 2 Molekeln:

$$N \left\langle \begin{matrix} H & H \\ H & \vert \\ H & Cl \end{matrix} \right. \qquad P \left\langle \begin{matrix} Cl & Cl \\ Cl & \vert \\ Cl & Cl \end{matrix} \right. \qquad Sb \left\langle \begin{matrix} Cl & Cl \\ Cl & \vert \\ Cl & Cl \end{matrix} \right. .$$

Er stellte somit diese Verbindungen in Analogie mit den Doppelsalzen, den Verbindungen der Salze und anderer Stoffe mit Krystallwasser, kurz mit den vielen Verbindungen, welche man schon seit alter Zeit als Aneinanderlagerungen mehrer in sich geschlossener Molekeln ansieht.

Er bezeichnete demgemäss Verbindungen dieser Art als „molekulare“ im Gegensatze zu den „atomistischen“ Verbindungen. Auch diese Ansicht hat zahlreiche Anhänger gefunden.

Der Kampf der beiden einander widerstreitenden Auffassungen war anfangs dadurch noch besonders verwickelt, dass von manchen der Anhänger Couper's der Zerfall der in Rede stehenden Verbindungen bei ihrem Uebergange in den Gaszustand bestritten wurde. Nachdem ganz unzweifelhaft nachgewiesen worden, dass dieser Zerfall in der Regel stattfindet, sind andererseits auch einige Beobachtungen bekannt geworden*), welche zeigen, dass unter gewissen Umständen einige der Verbindungen mit fünf einwerthigen Atomen, besonders PF_5 und PCl_5, auch im Gaszustande bestehen können, also kein Grund mehr vorliegt, dem in ihnen enthaltenen Phosphoratome die Fünfwerthigkeit abzusprechen.

Wenn demnach die bei der Verflüchtigung z. Th. zerfallenden Verbindungen des Phosphors mit fünf einwerthigen Atomen gleichwohl den Werth des Phosphoratomes richtig angeben, so wird das gleiche für die ihm so nahe verwandten Elemente, wie Stickstoff, Arsen u. s. w. wahrscheinlich, obschon ihre Verbindungen

*) S. § 31 und 90.

nach dem fünften Typus bei der Verflüchtigung ebenfalls in solche nach dem dritten Typus übergehen.

Diese und ähnliche Beispiele zeigen, dass wir nicht mehr berechtigt sind, bei der Bestimmung des chemischen Werthes alle nicht flüchtigen Verbindungen unberücksichtigt zu lassen, dass wir vielmehr dadurch den Werth der Elemente oft zu klein bestimmen würden.

Da indessen für eine grosse Zahl von Verbindungen die Kekulé'sche Auffassung, zur Zeit wenigstens, nicht wohl entbehrlich erscheint, so laufen wir andererseits Gefahr, aus solchen nicht gasförmigen Molekularadditionen den chemischen Werth der Elemente irrthümlich zu gross abzuleiten.

§ 167.

Dass ein Atom einige der mit ihm verbundenen Atome fester bindet als andere der gleichen Art, lässt sich verschieden erklären. Es ist möglich, dass die Atome dieser Elemente stärkere und schwächere Affinitäten besitzen, von denen nur jene im Stande sind, auch in der im Gaszustande lebhaft bewegten isolirten Molekel andere Atome zu fesseln; möglich aber auch, dass die Affinitäten alle gleich stark sind, dass aber durch Sättigung einiger derselben die Intensität der übrigen so abgeschwächt wird, dass sie keine weitere Verbindung mehr zu bewirken vermögen; möglich endlich auch, dass die Affinitäten alle gleich stark sind, dass aber die Orte oder Richtungen, in denen sie die fremden Atome festzuhalten streben, bei den Bewegungen der Molekel in sehr verschiedenem Grade dem Einflusse der Centrifugalkraft und anderer dem Zusammenhange der Atome entgegen wirkender Kräfte und Bewegungen ausgesetzt sind, so dass von einigen dieser Orte oder nach einigen dieser Richtungen die Atome fortgeschleudert, in anderen dagegen festgehalten werden.

Jede dieser drei verschiedenen Erklärungsarten erscheint zulässig.

Die Frage, ob die verschiedenen Affinitäten eines und desselben Atomes, also die Anziehungen, durch welche es andere Atome zu binden strebt, einander völlig gleich seien oder der Intensität und vielleicht auch der Qualität nach von einander verschieden, ist durchaus nicht so leicht zu beantworten, wie man auf den ersten Blick vermuthen könnte.

Zunächst ist es, wie bereits in § 108 besprochen wurde, gar nicht ausgemacht, ob das, was wir die Affinitäten oder Affinitätseinheiten eines Atomes nennen, wirklich einzelne, von einander gesonderte Kräfte sind, welche die fremden Atome, auf welche sie wirken, in bestimmte räumliche Beziehungen zu dem sie anziehenden Atome zu bringen streben. Wenn ein Hufeisen-Magnet einen Anker von vier Pfund Eisen trägt, so sind wir darum noch nicht berechtigt, ihm vier Einzelkräfte im Betrage von je einem Pfunde beizulegen. Wir können uns aber eine Combination von zwei gekreuzten Magneten denken; deren vier Pole jeder ein Pfund aber nicht mehr zu tragen im Stande ist. Ob nun die Anziehungskräfte eines vierwerthigen Atomes mehr jener oder dieser magnetischen Wirkung gleichen, ist uns noch ganz unbekannt. Nehmen wir aber auch soviel Einzelkräfte an, wie das Atom, nach der § 93 gegebenen Definition, Affinitätseinheiten zeigt, so können wir aus der Wahrnehmung, dass ein mehrwerthiges Atom, z. B. P, von den unter sich gleichen Atomen, die es zu binden vermag, einige leichter verliert als den Rest, z. B. Cl_2 von PCl_5, nicht ohne weiteres auf eine Ungleichheit der einzelnen Affinitäten schliessen. Denn die Sättigung einiger der an sich gleichen Anziehungen kann die übrigen verändern; die gebundenen Atome können sich einander im Wege sein; die durch die Aufnahme neuer Atome erzeugte Vergrösserung des Molekulargewichtes wird die Bewegung der Molekel und damit vielleicht auch die Festigkeit ihres Zusammenhaltes verändern; auch können die einzelnen Atome durch die jedenfalls lebhaften Bewegungen der Molekel, besonders die Centrifugalkraft, verschieden betroffen und damit ihre Abtrennung mehr oder weniger erleichtert werden.

Dagegen hat man stets, und wohl nicht mit Unrecht, angenommen, dass die Verschiedenheit der Affinitäten eines Atomes bewiesen oder doch sehr wahrscheinlich gemacht sein würde, wenn es gelänge, zwei isomere, nicht identische Verbindungen darzustellen, in welchen das betreffende Atom nachweislich mit denselben anderen Atomen verbunden wäre, so dass die Verschiedenheit der Eigenschaften nur eine Folge der ungleichen Art der Bindung an sich gleicher Atome sein könnte. Da man früher etliche Isomerien dieser Art zu kennen glaubte*), z. B. zwei Verbindungen CH_3Cl, so hielt man eine Zeit lang die Verschie-

*) Dieselben wurden in der ersten Auflage dieses Buches, § 75, S. 113, besprochen.

denheit der Affinitäten eines und desselben C-atomes für erwiesen. Als sich indessen später herausstellte, dass die Beobachtungen, aus welchen auf das Vorhandensein dieser Isomerien geschlossen worden, auf Irrthum beruhten, die für isomer gehaltenen Stoffe vielmehr identisch seien, so erschien die Annahme solcher Verschiedenheiten der Affinitäten überflüssig und wurde ziemlich allgemein aufgegeben. Die Möglichkeit derselben wurde jedoch wiederholt betont, obschon viele auf ihren experimentellen Nachweis gerichtete Versuche nur negative Ergebnisse lieferten*). Auch heute noch sucht man vergeblich nach solchen Isomerien unter den zahlreichen Verbindungen, in welchen ein einziges mehrwerthiges Atom alle anderen Atome unmittelbar an sich gebunden hält. Wir kennen nur je eine Verbindung der Zusammensetzung CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_3Br u. s. w. Auch bei anderen Elementen sind derartige Isomerien bis jetzt nicht aufgefunden worden. Besässe z. B. das Phosphoratom 3 starke und 2 schwächere Affinitäten, so wäre die Existenz von je drei isomeren Verbindungen $POCl_3$, $POBr_3$, $PSCl_3$, $PSBr_3$ u. s. w. zu erwarten, je nachdem das Sauerstoff- und Schwefelatom durch 2 starke, 2 schwache oder 1 starke und 1 schwache Affinität gebunden wären. Nichts derartiges ist bis jetzt beobachtet worden.

In den letzten Jahren sind aber, neben etlichen irrthümlichen oder doch lebhaft bestrittenen, auch Beobachtungen von unbezweifelter Richtigkeit gemacht worden, aus welchen hervorgeht, dass unter Umständen ein mehrwerthiges Atom einwerthige Radicale (d. i. Atomgruppen) in verschiedener Weise zu binden vermag, so dass mehre nicht identische, sondern nur isomere Verbindungen ganz gleicher Zusammensetzung entstehen. Dieses ist am Schwefel und Stickstoff beobachtet worden.

§ 168.

In Verfolgung eines von Kolbe vertretenen Gedankenganges fand F. Krüger**), dass die Verbindung von Schwefelaethyl, C_2H_5-S-C_2H_5, mit Jodmethyl, CH_3-J, verschieden sei von der aus Schwefelaethylmethyl, C_2H_5-S-CH_3, und Jodaethyl, C_2H_5-J, entstehenden; dass es mithin zwei isomere Verbindungen gebe, deren Zusammensetzung sich durch die Formel

*) Eine eingehende geschichtliche Darstellung der theoretischen und experimentellen Bearbeitung dieser Frage hat W. Lossen, Lieb. Ann. 1877, **186**, 55—74, gegeben.

) Journ. f. pr. Chemie, 1876, **14, 193.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 - S - C_2H_5 \\ | \\ J \end{array}$$

darstellen lasse. Aus dieser Verschiedenheit, die indessen nicht an den beiden so entstehenden, schwer zu reinigenden Verbindungen selbst, sondern nur an Doppelsalzen, welche sie mit verschiedenen Metallen bilden, besonders an deren physikalischen Eigenschaften, nachgewiesen werden konnte, die daher wohl kaum ausser allem Zweifel steht, hat Krüger geschlossen, dass die zum Zusammenhalte jener Verbindungen erforderlichen vier Affinitäten des Schwefelatomes einander nicht gleich seien.

Nachdem schon vor 30 Jahren A. W. Hofmann*) die Frage experimentell geprüft hatte, ob es gleichgültig sei, welches der Wasserstoffatome des Ammoniaks eliminirt und durch ein Radical vertreten werde, fand W. Lossen**) die merkwürdige Thatsache, dass aus dem von ihm entdeckten Hydroxylamin, NOH_3, durch Substitution von nur zweierlei Säureradicalen R' und R'' für die drei Wasserstoffatome eine grosse Zahl isomerer Verbindungen entsteht, wo unsere bis jetzt gewonnene Kenntniss von der Verbindungsart der Atome nur eine einzige voraussehen liess. Indem er das eine Radical zweimal, das andere einmal einführte, erhielt Lossen sechs bis neun isomere Verbindungen, die sich besonders durch Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und andere Eigenschaften unterschieden. Dieselben zerfallen aber in drei verschiedene Gruppen, deren Entstehung durch die Reihenfolge bedingt wird, in welcher man die Radicale einführt. Dies wird durch nachstehendes Schema veranschaulicht, in welchem die Zeichen R stets in der Reihenfolge geschrieben sind, in welcher die durch sie bezeichneten Radicale eingeführt wurden.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} NH\,H\,H\,O + R'Cl = NR'\,H\,H\,O + H\,Cl \\ NR'\,H\,H\,O + R'Cl = NR'\,R'\,H\,O + H\,Cl \\ NR'\,R'\,AgO + R''Cl = NR'\,R'\,R''O + AgCl \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} NR'\,H\,H\,O + R''Cl = NR'\,R''H\,O + H\,Cl \\ NR'\,R''AgO + R'Cl = NR'\,R''R'\,O + AgCl \end{array}$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} NH\,H\,H\,O + R''Cl = NR''H\,H\,O + H\,Cl \\ NR''H\,H\,O + R'Cl = NR''R'\,H\,O + H\,Cl \\ NR''R'\,AgO + R'Cl = NR''R'\,R'\,O + AgCl. \end{array}$$

*) Lieb. Ann. 1850, **74**, 158.

) Daselbst, 1875, **175, 271; 1877, **186**, 1.

Die Produkte der drei verschiedenen Darstellungsarten:

$$\begin{matrix} \text{I.} & \text{II.} & \text{III.} \\ NR'R'R''O\,, & NR'R''R'O\,, & NR''R'R'O \end{matrix}$$

unterscheiden sich nicht nur durch ihre physikalischen Eigenschaften, sondern sehr scharf auch durch ihr chemisches Verhalten von einander. Bei der Behandlung mit wässriger Salzsäure z. B. wird zuerst das zuletzt eingetretene Radical eliminirt, nach dem Schema:

$$NR'R''R'O + HOH = NR'R''HO + R'OH\,,$$
$$NR'R'R''O + HOH = NR'R'HO + R''OH\,.$$

Die Natur des austretenden Radicales ist nur so weit von Einfluss, als sie die Leichtigkeit der Umsetzung zu vermehren oder zu mindern vermag. So wird z. B. die Verbindung leichter und rascher zersetzt, wenn an dritter Stelle „Anisyl“, $An = -CO-C_6H_4-O-CH_3$, als wenn dort „Benzoyl“, $Bz = -CO-C_6H_5$ sich befindet. Alkalien scheiden dagegen das als zweites eingetretene Radical zuerst ab, und zwar dieses allein, wenn es Bz ist, z. B.:

$$NBzBzAnO + KOH = NBzHAnO + KOBz\,,$$
$$NAnBzAnO + KOH = NAnHAnO + KOBz\,;$$

befindet sich aber An an zweiter, Bz an dritter Stelle, so wird ersteres nur in geringer Menge, vorzugsweise aber letzteres abgeschieden:

$$\text{vorzugsweise:}\begin{cases} NBzAnBzO + KOH = NBzAnHO + KOBz \\ NAnAnBzO + KOH = NAnAnHO + KOBz \end{cases}$$
$$\text{untergeordnet:}\begin{cases} NBzAnBzO + KOH = NBzHBzO + KOAn \\ NAnAnBzO + KOH = NAnHBzO + KOAn\,. \end{cases}$$

Ist endlich Bz nur als zuerst eingetretenes Radical zugegen, so behauptet es seinen Platz:

$$NBzAnAnO + KOH = NBzHAnO + KOAn\,.$$

Sämmtliche bei diesen Reactionen durch Substitution von H für das an zweiter Stelle eingetretene Radical entstandene Verbindungen $NRHRO$ sind aber identisch und nicht isomer mit den durch zweimalige Substitution gebildeten, oben durch Schablonen der Form $NRRHO$ bezeichneten Verbindungen, also z. B.:

$$NBzHAnO \text{ identisch } = NBzAnHO\,.$$

Die erstaunlich bunte Mannichfaltigkeit der Substitutionsprodukte des Hydroxylamines wird nun noch mehr als verdoppelt und fast verdreifacht durch die Beobachtung, dass jede der oben mit I., II. und III. bezeichneten Verbindungen in zwei oder drei

isomeren, von Lossen als α, β und γ unterschiedenen Modificationen vorkommt, welche sich besonders durch ihre physikalischen, jedoch bis zu einem gewissen Grade auch durch ihre chemischen Eigenschaften, namentlich durch grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagentien unterscheiden. Ja, solche Isomerien kommen auch vor, wenn alle drei für H substituirten Radicale einander gleich sind, so dass es z. B. drei verschiedene Tribenzhydroxylamine $NBzBzBzO$ giebt, die ebenfalls mit α, β, γ bezeichnet werden.

§ 169.

Diese Beobachtungen haben zu einer abermaligen Aufstellung der von den meisten Chemikern verlassenen Ansicht geführt, dass die Affinitäten mehrwerthiger Atome von einander verschieden seien. Diese Ansicht scheint allerdings die einfachste Erklärung für die angegebenen merkwürdigen Beobachtungen zu bieten; aber mit ihrer Annahme ist die Sache durchaus nicht erledigt.

Zunächst bleibt es sehr auffällig, dass bis jetzt kein einziger Fall bekannt geworden ist, in welchem nicht Radicale, sondern einzelne Atome auf mehrerlei Art von anderen gebunden würden, dass vielmehr, soviel wir wissen, der Ersatz der Radicale durch einzelne Atome die Isomerien verschwinden macht. Um dies zu erklären, müsste man annehmen, dass für die einfacheren Verbindungen nur eine einzige Lagerung der Atome stabil sei, und dass daher bei der Entstehung derselben die Atome so lange den Platz wechselten, bis sie jene Lage angenommen hätten. Dies hat aber geringe Wahrscheinlichkeit, da solche sogenannte Ortsänderungen sonst verhältnissmässig selten sind und nur bei hohen Temperaturen etwas häufiger vorkommen.

Aber auch für die Radicale müsste ein solcher sehr leicht eintretender Ortswechsel angenommen werden zur Erklärung der in § 169 erwähnten Identität

$$NRHRO = NRRHO \; ;$$

das an dritter Stelle eingetretene Radical müsste nach dem Austritte des zweiten an dessen Stelle rücken. Auch das stimmt nicht sonderlich zu unseren sonstigen Wahrnehmungen von Verschiebungen in der Atomverkettung.

Auch ist nicht zu übersehen, dass die Annahme einer Verschiedenheit der Affinitäten eines Atomes bald viel mehr, bald erheblich weniger Isomerien erwarten lässt, als die Beobachtung

ergab. Mag man z. B. von den beiden für das Hydroxylamin vorgeschlagenen Formeln:

$$N \begin{cases} -H \\ -H \\ -O-H \end{cases} \quad \text{und} \quad O=N \begin{cases} -H \\ -H \\ -H \end{cases}$$

die eine oder die andre bevorzugen, so erscheinen drei isomere Produkte der Substitution von R', R' und R'' für H möglich. Dies könnten, wie auch Lossen annimmt, die oben mit I, II, III bezeichneten Verbindungen sein. Für die α-, β-, γ-Modificationen, die auch auftreten, wenn alle R gleich sind, würde die Erklärung fehlen; es sei denn, man lasse auch das Sauerstoffatom seinen Platz wechseln. Unter dieser nicht ganz unbedenklichen Voraussetzung lässt die erste der beiden obigen Formeln neun, die andere dreissig isomere Verbindungen $NR'R'R''O$ möglich erscheinen; aber ebenso auch jene drei, diese zehn verschiedene Hydroxylamine, deren Nichtexistenz wieder nur durch sofortige Umlagerungen erklärt werden könnte.

Freilich kann man auf die α-, β-, γ-Modificationen auch das vielbenutzte Auskuftsmittel anwenden, dass man sie als sogenannte „physikalische Isomerien" mit den zahlreichen sonst bekannten „allotropen Modificationen", „polymorphen Zuständen" in Parallele stellt, d. h. sie als Aggregationsformen ansieht, deren Verschiedenheit nicht durch Unterschiede der Atomverkettung, sondern durch besondere Arten der Aneinanderlagerung der an sich gleichen Molekeln entstanden gedacht wird. Aber einerseits passen die charakteristischen Merkmale der eigentlichen physikalischen Isomerien*) nicht recht auf jene Modificationen, die sich nicht oder nur schwierig in einander verwandeln lassen und z. Th. auch nicht unerhebliche Unterschiede im chemischen Verhalten zeigen; und andererseits ist nicht abzusehen, wozu man eine Hypothese einführt, die sehr viel mehr Isomerien, als wir kennen, voraussehen lässt, wenn man sich doch scheut, sie zur Erklärung der uns bekannt gewordenen Fälle völlig auszunutzen.

Wie im Augenblicke die Dinge liegen, bleibt es zunächst zweifelhaft, ob nicht doch noch die Vorstellung ausreicht, dass die Affinitäten jedes Atomes unter sich gleich, und dass die Ursachen der besprochenen Isomerien eher in den durch das mehrwerthige

---

*) S. besonders die sehr reichhaltige Abhandlung von O. Lehmann, Ueber physikalische Isomerie. Inaug.-Diss. Strassburg 1876; Zeitschrift für Krystallographie 1877, **1**, 97.

Atom gebundenen Radicalen als in den sie bindenden Kräften des Atomes zu suchen seien. Speciell für den Fall der Hydroxylamine bieten sich, wenn man Aenderungen der Atomverkettung in den Radicalen annehmen will, der Hypothesen genug. Dies hat schon Lossen*) hervorgehoben, aber zugleich treffend bemerkt, dass eine Verfolgung solcher Specialhypothesen wenig Werth haben würde. Man kann sich aber auch eine auf alle beobachteten Isomerien anwendbare Vorstellung bilden, welche den Anschauungen der heutigen Molekularphysik sich anschliesst.

Wenn ein mehrwerthiges Atom mehre einwerthige bindet, so wird jedes derselben eine bestimmte relative Gleichgewichtslage oder Stellung gegen jenes einnehmen. Wird eines von ihnen durch ein mehrwerthiges ersetzt, so wird dieses möglichst an seine Stelle treten und die weiter mit ihm verbundenen Atome, d. i. den Rest des eintretenden Radicales, nach sich ziehen. Tritt nun ein zweites und drittes Radical ein, so wiederholt sich derselbe Vorgang, soweit die bereits angelagerten Atome den neu hinzutretenden nicht etwa den Raum versperren oder beengen. Es wird der Fall eintreten können, dass das die Verbindung bewerkstelligende Atom nicht völlig an die Stelle gelangen kann, wohin die bindende Affinität es zu ziehen strebt, und daher weniger fest gebunden wird. Zieht man ausserdem noch die sehr lebhaften Wärmebewegungen der Atome, wie der ganzen Molekel in Betracht, so bieten sich der Hypothesen und Vorstellungen genug, wie von zwei mit gleicher Kraft angezogenen Radicalen doch das eine leichter als das andere losgerissen werden kann.

Einfacher freilich ist die Annahme einer Verschiedenheit der als Affinitätseinheiten bezeichneten Kräfte des Atomes. Giebt man aber dieser den Vorzug, so darf man nicht vergessen, dass auch damit wenig gewonnen wird; denn diese Annahme ist zunächst nur eine Umschreibung der Thatsache, dass das eine Radical anders, z. B. weniger fest gebunden wird als das andere. Der Anfang einer wirklichen Erkenntniss würde erst gewonnen sein, wenn wir die einzelnen Affinitäten erkennen und ihre Wirkungen von einander zu unterscheiden gelernt haben würden. Es würde sich also hier die bei den aromatischen Verbindungen schon so weit durchgeführte Ortsbestimmung in einer neuen, schwierigeren Form zu wiederholen haben.

---

*) a. a. O. **186**, 49.

§ 170.

Bevor wir versuchen, das Sättigungsvermögen oder den chemischen Werth aller bekannten Elemente zu bestimmen, ist zunächst die Frage zu beantworten, ob der chemische Werth eines Elementes gegen verschiedene andere Elemente verschieden sein kann, oder ob allen gegenüber die gleiche Anzahl von Affinitäten vorhanden ist.

Sähe man nur auf die empirisch gefundene stöchiometrische Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen, so könnte man geneigt sein, jene Verschiedenheit ohne weiteres für erwiesen zu erklären; denn die Anzahl von Affinitäten verschiedener Elemente, die in den Verbindungen mit einem bestimmten Atome von diesen gesättigt erscheinen, ist sehr wechselnd. Aber in der schon in § 164 ausgesprochenen Erwägung, dass auf das Zustandekommen und die Beständigkeit der Verbindungen nicht allein das Vorhandensein, sondern auch die Stärke oder Intensität der Verwandtschaften von wesentlichem Einflusse ist, so dass bei geringer Intensität derselben ein Element mit einem anderen nur unter ganz besonders günstigen Bedingungen eine seinem Werthe entsprechende Verbindung zu bilden vermag, dürfen wir die Verschiedenheiten, die wir in der Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen beobachten, nicht sogleich auf einen Wechsel der Valenz zurückführen, müssen vielmehr in jedem Falle zu erforschen suchen, ob für ein bestimmtes Element die Grenze der Verbindungsfähigkeit mit einem anderen durch zu geringe Intensität oder durch gänzliche Abwesenheit weiterer Verwandtschaften bestimmt wird. Diese Frage mit völliger Sicherheit zu entscheiden, ist freilich zur Zeit nicht möglich, wohl aber mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit.

Da einander sehr ähnliche Elemente mit einem und demselben anderen in der Regel analog zusammengesetzte Verbindungen bilden und nur da von einander abzuweichen pflegen, wo ihre Affinitäten zu dem betreffenden Elemente überhaupt schwach sind, so darf man mit ziemlicher Sicherheit diese Abweichungen auf zu geringe Intensität der Affinitäten zurückführen.

So führen uns die vielen Analogien zwischen den Verbindungen, welche die Elemente mit Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden, zu dem Schlusse, dass jedes Element diesen sogenannten Salzbildern gegenüber einen und denselben chemischen Werth besitze, und dass, wenn bei einem Elemente z. B. die seiner höchsten

Chlorstufe entsprechende Jodverbindung fehlt, dies auf die geringere Stärke der Affinitäten gegen Jod zurückzuführen sei, welche unter Umständen, unter denen das höchste Chlorid (z. B. PCl_5, Fe_2Cl_6) beständig ist, die ihm entsprechende Anzahl von Jodatomen nicht festzuhalten vermögen.

Wollte man aus der Nichtexistenz des Pentajodides PJ_5 folgern, der Phosphor habe dem Jode gegenüber eine andere Natur, er sei hier ein dreiwerthiges Element, so müsste man, da die Beständigkeit der Verbindungen PF_5, PCl_5, PBr_5 vom Fluoride zum Chloride und von diesem zum Bromide stetig abnimmt, um sich ganz genau auszudrücken, sagen, im PF_5 sei P noch voll fünfwerthig, im PCl_5 fange er schon an ins dreiwerthige überzugehen, im PBr_5 sei er auf bestem Wege dazu, und im PJ_3 habe er dieses Ziel endlich glücklich erreicht.

Bekanntlich entsprechen die Oxyde und Sulfide der Mehrzahl der Elemente deren Haloïdsalzen in der Art, dass sie für 2 Atome Fluor, Chlor u. s. w. je ein Atom Sauerstoff oder Schwefel enthalten, die Hydrate und Sulfhydrate für jedes Cl etc. ein OH oder SH. Doch giebt es auch Elemente, deren Oxyde, Sulfide u. s. w. mehr Sauerstoff, Schwefel etc. enthalten, als der Zusammensetzung ihres höchsten Chlorides entspricht. So binden z. B. Schwefel, Selen und Tellur höchstens 4 Chloratome, während der Zusammensetzung ihrer höchsten Oxyde und Hydrate Verbindungen mit 6 Atomen Chlor entsprechen würden. Da schon die Tetrachloride leicht Chlor abgeben, SCl_4 sogar schon unterhalb des Gefrierpunktes, und auch die Trioxyde ihr drittes Sauerstoffatom verhältnissmässig leicht verlieren, auch die entsprechenden Hydrate nicht unzersetzt flüchtig sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Nichtexistenz von Hexachloriden nur auf Schwäche, nicht auf völlige Abwesenheit der fünften und sechsten Affinität für Chlor zurückzuführen sei. Dies wird um so wahrscheinlicher, als das jenen Elementen in seinem höchsten Oxyde analoge Wolfram ein Hexachlorid bildet, das sehr leicht ein Atom Chlor verliert, während das Molybdän und Chrom, die dem Schwefel noch näher stehen, nicht mehr als 5 resp. 3 Chloratome zu binden vermögen.

Eine analoge Betrachtung macht es wahrscheinlich, dass auch in der siebenten Familie die Nichtexistenz der den höchsten Oxyden und Hydraten (Ueberjodsäure u. s. w.) entsprechenden Chloride u. s. w. auf Schwäche der Affinitäten der Salzbilder gegen einander beruhe, auch diese also gegen einander mehrwerthig seien.

§ 171.

Andererseits finden wir aber unter den zahlreichen Verbindungen, welche die stark negativen Elemente der Chlor- und Schwefelgruppe mit positiven Elementen, mit Wasserstoff oder Metallen bilden, nicht eine einzige, welche Anlass gäbe, Chlor, Brom und Jod anders als einwerthig, und Schwefel, Selen und Tellur anders als zweiwerthig anzusehen.

Die ungezwungenste Auffassung dieses Verhältnisses führt zu der Ansicht, dass Chlor, Brom und Jod gegen electropositivere Elemente, wie Wasserstoff und Metalle, einwerthig, gegen den negativen Sauerstoff aber mehrwerthig und zwar wahrscheinlich siebenwerthig sind, Schwefel, Selen und Tellur gegen positivere zweiwerthig, gegen Sauerstoff sechswerthig. Fluor und Sauerstoff würden vielleicht ähnliche Unterschiede zeigen, wenn es gelänge, sie mit Elementen zu verbinden, welche noch negativer wären, als sie selbst sind.

Auch die Stickstoff-Phosphorgruppe zeigt gegen positivere Elemente ein etwas anderes Verhalten als gegen negativere. Gegen Wasserstoff und Metalle tritt sie dreiwerthig auf. Ammoniak, NH_3, und Phosphorwasserstoff, PH_3, vermögen zwar noch ein viertes Wasserstoffatom aufzunehmen; aber nur, wenn dasselbe mit einem stark negativen Elemente, wie Chlor oder Jod, zugleich eintritt. Gegen Sauerstoff erscheinen alle Elemente dieser Gruppe fünfwerthig, gegen Chlor wenigstens ein Theil.

Der Kohlenstoff und seine Verwandten sind dagegen stets vierwerthig, mögen sie nun mit Wasserstoff und anderen stark positiven Elementen oder mit negativen wie Sauerstoff, Chlor u. s. w. verbunden sein.

Für die Metalle ist bis jetzt zur Annahme eines verschiedenen Verhaltens gegen positivere und gegen negativere Elemente ein Anlass nicht vorhanden. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die wenigen bis jetzt bekannt gewordenen Wasserstoffverbindungen von Metallen meist nicht den Chloriden analog zusammengesetzt sind.

§ 172.

Die aus Analogien im Verhalten der Stoffe gezogenen Schlüsse würden aber vielen Zweifeln Raum gestatten, wenn nicht, wie die meisten anderen Eigenschaften der Atome, auch der chemische Werth oder das Sättigungsvermögen eine periodische

Function des Atomgewichtes wäre. Es wurde schon in der ersten Auflage dieser Schrift S. 137 gezeigt, dass der chemische Werth in der Reihe der natürlichen Familien von jeder zur nächst folgenden in regelmässiger Weise wechselt. Da nun die sich entsprechenden Glieder dieser Familien in der Reihe der Atomgewichte einander folgen, so ergiebt sich, dass auch in dieser Reihe der chemische Werth von Glied zu Glied in regelmässiger Weise sich ändert. Vom ersten Maximum des Atomvolumens ausgehend, haben wir z. B.:

1w.	2w.	3w.	4w.	3w.	2w.	1w.
				gegen positive Elemente.		
Li	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*
$LiCl_1$	$BeCl_2$	BCl_3	CH_4	NH_3	OH_2	FH_1
Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*
$NaCl_1$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	SiH_4	PH_3	SH_2	ClH_1

Es ist beachtenswerth, dass hier für Lithium, Natrium, Beryllium und Magnesium der chemische Werth so angenommen ist, wie er sich aus der stöchiometrischen Zusammensetzung ihrer Verbindungen von unbekanntem Molekulargewicht ergiebt. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass der so angenommene, zunächst „scheinbare Werth" mit dem wirklichen identisch sei. Auffallend aber ist, dass wir, um in der zweiten Reihe der Elemente dieselbe Regelmässigkeit wie in der ersten zu erhalten, für das Aluminium ebenfalls den scheinbaren Werth einsetzen, sein Atom als dreiwerthig betrachten müssen, während es sich aus den Molekulargewichten seiner flüchtigen Verbindungen Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2J_6 (s. oben § 114) als mindestens vierwerthig ergeben hatte.

Regelmässigkeiten ähnlicher Art ergeben sich auch, wenn man statt der Verbindungen mit dem positiven Wasserstoffe die mit dem negativen Chlor in Betracht zieht. So haben wir z. B. für die sechste Horizontale der Tafel in § 61:

$AgCl_1$	$CdCl_2$	$InCl_3$	$SnCl_4$	$SbCl_3$	$TeCl_2$	JCl_1
				$SbCl_5$	$TeCl_4$	JCl_3

Die hier in der oberen Zeile stehenden Chloride sind unzersetzt flüchtig, die in der unteren zerfallen bei der Verdampfung.

§ 173.

Die grösste Regelmässigkeit findet sich aber, wie zuerst Mendelejeff*) gezeigt hat, in der Zusammensetzung der Oxyde, welche sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, in regelmässiger Art mit der Grösse des Atomgewichtes ändert. Im allgemeinen wächst in der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Reihe der Elemente die Quantität Sauerstoff, welche von einem Atome eines anderen Elementes gebunden wird, von Glied zu Glied um ein halbes Atom, jedoch nie weiter als bis zu vier Atomen, worauf sie wieder plötzlich auf ein halbes Atom herabsinkt. Diese Regelmässigkeit tritt am besten hervor, wenn man, um Bruchtheile von Atomen zu vermeiden, die stöchiometrische Zusammensetzung der Oxyde, ohne Rücksicht auf die Molekulargewichte, so ausdrückt, dass die Formeln angeben, wie viel Sauerstoffatome auf je zwei Atome des betreffenden Elementes in der Verbindung enthalten sind. Dieses ist aus nachstehender Tafel ersichtlich, in welcher in Klammern () auch einige Oxyde aufgeführt sind, welche noch nicht mit Sicherheit bekannt, oder doch nicht im reinen Zustande untersucht sind, deren Existenz aber nach der Analogie mit verwandten Verbindungen kaum zweifelhaft ist.

Oxyde.

(Li_2O)	Na_2O	K_2O	Cu_2O	(Rb_2O)	Ag_2O	(Cs_2O)	—	Au_2O
Be_2O_2	Mg_2O_2	Ca_2O_2	Zn_2O_2	Sr_2O_2	Cd_2O_2	Ba_2O_2	—	Hg_2O_2
B_2O_3	Al_2O_3	Sc_2O_3	Ga_2O_3	Y_2O_3	In_2O_3	La_2O_3	Yb_2O_3	Tl_2O_3
C_2O_4	Si_2O_4	Ti_2O_4	—	Zr_2O_4	Sn_2O_4	Ce_2O_4	—	Pb_2O_4
N_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5	Di_2O_5	Ta_2O_5	Bi_2O_5
O_2O_4 [1])	S_2O_6	Cr_2O_6	(Se_2O_6)	Mo_2O_6	Te_2O_6	—	W_2O_6	—
F ?	(Cl_2O_7)	Mn_2O_7	(Br_2O_7)	—	(J_2O_7)	—	—	—
		(Fe_2O_6)[2])		Ru_2O_8			Os_2O_8	
		Co_2O_3[3])		Rh_2O_4			Ir_2O_4	
		Ni_2O_3		Pd_2O_4			Pt_2O_4	

*) Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente, Lieb. Ann. 1871, **8**. Suppl.-Bd., 133 ff.

[1]) Ozon, dessen Molekulargewicht wahrscheinlich O_3 ist.

[2]) Das Anhydrid der Eisensäure ist wahrscheinlich FeO_3 oder Fe_2O_6 (s. Gmelin, Handbuch der Chemie, 5. Aufl., **3**, 244, 6. Aufl., **3**, 382). Mendelejeff's a. a. O. S. 147 ausgesprochene Vermuthung, dasselbe möchte FeO_4 oder Fe_2O_8 sein, ist von ihm bis jetzt nicht näher begründet worden.

[3]) Mendelejeff nimmt (a. a. O. S. 147) die Oxydationsstufe CoO_2 oder Co_2O_4 an, welche er für das Anhydrid der sogenannten Kobaltsäure zu halten

Die hier aufgeführten **Oxyde** sind für die meisten Elemente die **sauerstoffreichsten**, welche wir kennen; manche der in der obersten Horizontalreihe stehenden Metalle bilden indess an Sauerstoff noch reichere Oxyde, so *Na*, *K*, *Cu*, *Ag*, *Au*, und wahrscheinlich auch *Li*, *Rb* und *Cs*. Diese sauerstoffreicheren Oxyde sind aber meist (wie auch einige der in der Tafel aufgeführten) Superoxyde, welche einen Theil ihres Sauerstoffes sehr leicht abgeben; nur das Kupferoxyd CuO (oder Cu_2O_2) ist sehr beständig. Ebenso bilden die in zweiter Reihe stehenden Elemente z. Th. Superoxyde, Ca_2O_4, Sr_2O_4, Ba_2O_4. Abweichungen von der durchgehenden Regelmässigkeit finden sich in der Tafel nur bei *O*, *F*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Rh*, *Pd*, *Ir* und *Pt*. Dieselben rühren wahrscheinlich daher, dass die Affinität dieser Elemente für Sauerstoff nicht stark genug ist, um die ihrem Werthe entsprechende Quantität dieses Elementes zu binden. Dieses ist um so wahrscheinlicher, als auch die bekannten sauerstoffreicheren Oxyde dieser Elemente einen Theil des Sauerstoffes nur lose gebunden enthalten und daher leicht abgeben.

Dass auch die Zusammensetzung der nicht in der Tafel aufgeführten Oxyde in mehr oder weniger einfacher Art von dem Atomgewichte der Elemente abhängt, ist in manchen Reihen leicht ersichtlich; so haben wir z. B. für das **Zinn** und die an dasselbe sich anreihenden Elemente die niederen Oxyde:

$$Sn_2O_2\,,\ Sb_2O_3\,,\ Te_2\ O_4,\ J_2O_5\,,$$

und ähnlich in anderen Reihen. Aber die experimentelle Untersuchung aller Oxyde sämmtlicher Elemente ist noch nicht genügend weit fortgeschritten, als dass sich eine geordnete Uebersicht aller möglichen Oxyde aufstellen und damit das allgemeine, ihre Zusammensetzung beherrschende Gesetz auffinden liesse. Für manche Elemente ist die Darstellung verschiedener Oxyde kaum versucht worden.

§ 174.

Dass die Zusammensetzung der Oxyde in einem sehr nahen Zusammenhange mit der Zusammensetzung anderer Verbindungen steht, z. B. mit der der Hydrate und Salze, war längst bekannt. Es hat aber **Mendellejeff** diesen Zusammenhang in einer Form zur Darstellung gebracht, aus welcher das ihn beherrschende Ge-

---

scheint. Für dieses wurde aber die Zusammensetzung Co_3O_4 gefunden (siehe **Liebig** und **Kopp**, Jahres-Bericht für 1856, S. 398 ff.); das Oxyd CoO_2 ist also problematisch.

setz mit überraschender Klarheit hervortritt. Die Zusammensetzung der **Hydrate** oder **Hydroxylverbindungen**, mögen sie nun saurer oder basischer Natur sein, zeigt sich abhängig einerseits von der der **Oxyde** und andererseits von der der **Hydrüre** oder **Wasserstoffverbindungen**. Im allgemeinen kann jedes Sauerstoffatom als zweiwerthiges Element durch zwei einwerthige Atome oder Radicale ersetzt werden, z. B. durch zweimal die einwerthige Gruppe Hydroxyl, OH. Meistens scheinen aber nicht mehr als höchstens vier solcher Gruppen auf ein Atom eines mehrwerthigen Elementes in eine Verbindung einzutreten. Die in einzelnen Fällen mehr eintretenden Hydroxylgruppen sind lose, nach Art des Halhydratwassers*) gebunden, ihr Wasserstoff hat keinen ausgeprägt basischen oder sauren Charakter und wird daher in der Regel nicht leicht durch Metallatome oder Säureradicale vertreten. **Wie viel Hydroxylgruppen** mit scharf ausgeprägtem Charakter eintreten können, wird merkwürdigerweise durch die Zusammensetzung der **entsprechenden Wasserstoffverbindung** bestimmt: Hydrür und Hydrat enthalten eine gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen. Statt der Hydrüre können auch die oft leichter darzustellenden Verbindungen mit einwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen, z. B. mit Aethyl, $C_2H_5 = Ae$, als Richtschnur angesehen werden, da die Anzahl dieser Radicale regelmässig der der Wasserstoffatome im Hydrür gleich ist.

Nachstehende Tafel zeigt z. B. für die vom Natrium bis zum Kalium reichende Reihe der Elemente die geschilderte eigenthümliche Gesetzmässigkeit.

Oxyd	Hydrat	Hydrür	Aethylür
Na_2O_1	$NaO_1H_1 = Na\ (OH)_1$	—	$NaAe_1$**)
Mg_2O_2	$MgO_2H_2 = Mg\ (OH)_2$	—	$MgAe_2$
Al_2O_3	$AlO_3H_3 = Al\ (OH)_3$	—	$AlAe_3$
Si_2O_4	$SiO_4H_4 = Si\ (OH)_4$	SiH_4	$SiAe_4$
P_2O_5	$PO_4H_3 = PO\,(OH)_3$	PH_3	PAe_3
S_2O_6	$SO_4H_2 = SO_2(OH)_2$	SH_2	SAe_2
Cl_2O_7	$ClO_4H_1 = ClO_3(OH)_1$	ClH_1	$ClAe_1$
K_2O_1	$KOH_1 = K\ (OH)_1$	—	KAe_1**)

*) s. § 179.

**) Natrium- und Kaliumaethyl sind im isolirten Zustande nicht, sondern nur in Verbindung mit Zinkaethyl bekannt.

Die Formeln der Oxyde sind hier wieder, um Bruchzahlen zu vermeiden, alle so geschrieben, dass sie zwei Atome des betreffenden Elementes umfassen. Für die Hydrate, Hydrüre und Aethylüre fiel dieser Grund weg; die durch die Formeln ausgedrückten Quantitäten enthalten alle nur ein Atom des betreffenden Elementes, entsprechen daher der Hälfte der in der ersten Columne angegebenen Menge Oxyd. Jedes Hydroxyl, *HO*, im Hydrate vertritt $^1/_2\,O$ im Oxyde.

Mendelejeff hat auch den Versuch gemacht, wie die Anzahl der von einem Elemente gebundenen Hydroxylgruppen, so auch das Krystallwasser der Salze unter bestimmte Regeln zu bringen. Es liegt darüber indessen nur eine ganz kurze Notiz*) vor, aus welcher nicht ersichtlich ist, wie weit ihm die Durchführung bereits gelungen. Dass sie möglich sein wird, erscheint kaum noch zweifelhaft, denn in letzter Linie muss auch die Bindung des gewöhnlich als Krystallisationswasser angesehenen Sauerstoffes und Wasserstoffes von der Natur der Atome abhängen**).

§ 175.

Auf Grund der vorstehend aufgeführten Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, denen sich noch zahlreiche andere, demselben Schema folgende anreihen liessen, kann man allgemein aussprechen: der chemische Werth der Elemente, wie er sich aus der Zusammensetzung ihrer Verbindungen ergiebt, ist eine periodische Function des Atomgewichtes. Seine Perioden fallen mit den Perioden des allgemeinen chemischen Charakters***) nahe zusammen; sodass bis zum Kalium je eine derselben und von da ab je zwei auf eine Periode des Atomvolumens fallen. Die ersten drei Minima des chemischen Werthes, *Li*, *Na*, *K*, treffen auf die ersten drei Maxima des Atomvolumens, die ersten Maxima, *C* und *Si*, auf die ersten Minima derselben. Vom Kalium aufwärts aber fallen die Minima des chemischen Werthes, *Cu*†), *Rb*, *Ag*, *Cs*, *Au*†), abwechselnd nahezu auf ein Minimum oder auf ein Maximum des Atomvolumens, während die

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin, Jahrg. 1870, **3**, 931.

) Einige Gruppen von Beispielen für die Durchführung jener Idee habe ich in den Ber. d. d. chem. Ges. 1873, **6, 104, gegeben.

***) S. § 75, S. 170 ff.

†) *Cu* und *Au* als einwerthig aufgefasst.

Maxima des Werthes zwischen je ein Maximum und Minimum des Atomvolumens hineinfallen.

Diese Periodicität des chemischen Werthes tritt am deutlichsten hervor, wenn man denselben aus Verbindungen mit dem Sauerstoffe ableitet. Es ist dies einer der Hauptgründe, welche uns zu dieser Ableitung bestimmen, obschon die Oxyde, wegen der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffes und der durch diese möglichen doppelten Bindung zunächst als ein ungeeignetes und trügerisches Mittel zur Feststellung des Werthes erschienen.

Der Sauerstoff erhält damit in gewissem Grade die maassgebende Stellung zurück, welche ihm Lavoisier und besonders auch Berzelius eingeräumt hatten, die ihm aber genommen war, so lange Valenz und Atomverkettung nur aus gasförmigen Verbindungen abgeleitet wurden.

Durch die Erkenntniss, dass der chemische Werth eine periodische Function des Atomgewichtes ist, wird uns seine Feststellung wesentlich erleichtert; doch bleiben der zweifelhaften Fälle noch sehr viele.

§ 176.

Wir betrachten der Reihe nach die einzelnen in § 79 aufgezählten Familien, bemerken aber im voraus, dass einzelne Eigenthümlichkeiten des Sättigungsvermögens sich stärker in den „Perioden" oder „Reihen", d. i. in den Horizontalen der in § 61, S. 140, abgedruckten Tafel, ausprägen als in den „Gruppen" oder Verticalen.

Die Gruppe I. A.: *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, die Alkalimetalle umfassend, erscheint in den in §§ 172—174 zusammengestellten Perioden einwerthig und wird seit langer Zeit ziemlich allgemein so angesehen. Es ist aber von keiner einzigen ihrer Verbindungen das Molekulargewicht bekannt. Diese Metalle lassen sich daher auch als nur scheinbar einwerthig ansehen. Für ihre Mehrwerthigkeit könnte die Existenz der allerdings sehr unbeständigen Polyjodide wie KJ_3 geltend gemacht werden, die man gewöhnlich als Molekularadditionen ansieht. Geuther*) folgert aus der Zusammensetzung der Polysulfide, dass die Alkalimetalle 1-, 3- oder 5-werthig seien. Auch hat schon vor längerer Zeit A. Wanklyn**) die allerdings nicht erwiesene Vermuthung ausgesprochen, Kalium

*) Jen. Zeitschr. [2] **6**, 1. Suppl., 119.

) Chem. Soc. Journ. 1869, **7, 199; Strecker, Jahr.-Ber. der Chem. f. 1869, S. 13.

und Natrium seien dreiwerthig. Darnach würde ihren Chloriden nicht die ihnen gewöhnlich zugeschriebene Zusammensetzung $K-Cl$ und $Na-Cl$ zukommen, sondern vielleicht

$$Cl-K\equiv K-Cl \quad \text{und} \quad Cl-Na\equiv Na-Cl$$

oder auch

$$Cl-K-K-Cl \qquad Cl-Na-Na-Cl$$
$$\diagdown\diagup \qquad\qquad \diagdown\diagup$$
$$K-Cl \qquad\qquad Na-Cl\,.$$

Bei einiger Ueberlegung leuchtet allerdings ein, dass die Formeln KCl u. s. w. zu den Eigenschaften der Chloride wenig passen. Ein Chlorid eines so flüchtigen Metalles, wie das Kalium ist, würde bei dem kleinen Molekulargewichte $KCl = 39{,}04 + 35{,}37 = 74{,}41$ wahrscheinlich kaum schwerer flüchtig sein als die Chloride des Quecksilbers; bei dem dreifach so grossen Molekulargewichte $K_3Cl_3 = 223{,}23$ oder einem noch grösseren wird die Schwerflüchtigkeit des Chlorkaliums eher begreiflich.

Die Formeln KCl, $NaCl$, $AgCl$ etc. haben steng genommen keinen grösseren Werth, als die Formel CCl für Julin's Chlorkohlenstoff und CH für das Benzol hatten, ehe man wusste, dass deren Molekulargewichte durch C_6Cl_6 und C_6H_6 dargestellt werden, und das Kohlenstoffatom in anderen Verbindungen vierwerthig sei.

Der Vergleich mit I. B.: Cu, Ag, Au macht die Sache noch zweifelhafter, denn neben den Chloriden $CuCl$, $AgCl$, $AuCl$ haben wir die wohl charakterisirten Verbindungen $CuCl_2$, $AuCl_3$ und entsprechend zusammengesetzte Oxyde etc., nach deren Zusammensetzung Cu mindestens zwei- und Au dreiwerthig ist. Der Analogie nach könnte man nun auch Ag mehrwerthig nehmen, zumal es das Superoxyd AgO oder Ag_2O_2 bildet, und die Monochloride als

$$Cl-Cu-Cu-Cl\,,\ Cl-Ag-Ag-Cl\,,\ Cl-Au-Au-Cl$$

darstellen. Dass wir vom Silber bis jetzt keine Verbindung kennen, in welcher ein einzelnes Atom nachweislich zweiwerthig aufträte, ist offenbar kein Hinderniss für die Annahme vorstehender Formeln, da es sehr wohl möglich ist, dass alle bis jetzt bekannten Silberverbindungen mindestens zwei verkoppelte und daher nur scheinbar einwerthige Atome enthalten, z. B. $NO_3-Ag-Ag-NO_3$ u. s. w. Kennen wir doch auch vom Kupfer keine Jodverbindung CuJ_2, sondern nur Cu_2J_2, deren Zusammensetzung am einfachsten durch CuJ ausgedrückt würde. Der Isomorphismus des Silbers mit dem Kupfer in ihren niederen Schwefelverbindungen ist ohne die Annahme der zweiwerthigen Gruppe $-Ag-Ag-$ kaum verständlich, wenn man in jenen die Gruppe $-Cu-Cu-$ annimmt. Indessen ist zu bemerken, dass die Monochlorüre denen des Quecksilbers

und des Thalliums durch Unlöslichkeit in Wasser, Schwärzung durch Licht und andere hervorstechende Eigenschaften sehr ähnlich sind, diese aber, wenigstens im Gaszustande, die Molekulargewichte $HgCl$ und $TlCl$ haben (vgl. § 23). Der Analogie nach würde man auch $CuCl$, $AgCl$ und $AuCl$ als Molekulargewichte ansehen können.

Charakteristisch aber bleibt für die ganze erste Familie, dass alle Verbindungen, in welchen die Elemente mehrwerthig erscheinen, in der Hitze in die einwerthige Form übergehen, mit alleiniger Ausnahme des Oxydes CuO, nicht aber des Sulfides CuS.

§ 177.

Die zweite Familie mit den beiden Gruppen II. A.: Be, Mg, Ca, Sr, Ba und II. B.: Zn, Cd, Hg ist in ihren gewöhnlichen und beständigsten Verbindungen **zweiwerthig**. Die auf höheren Werth deutenden Superoxyde zerfallen in der Hitze. Geuther*) hält diese Metalle für 2-, 4-, 6-, 8- oder 10 werthig.

Das letzte Glied, das **Quecksilber**, hat die Neigung, scheinbar einwerthig aufzutreten. Aber die Verbindungen, die es in diesem Zustande bildet, sind unbeständiger als die normalen. Während die **höheren** Verbindungen der vorigen Familie in der Hitze unter Verlust negativer Atome in die niederen übergehen, verlieren die **niederen** Hg-Verbindungen unter verschiedenen Einwirkungen leicht Metall, z. B.:

$$2\,HgCl = Hg + HgCl_2\,,\; Hg_2O = Hg + HgO\,.$$

In beiden Familien sind also die normalen die beständigeren Verbindungen.

Die dritte Familie, in deren erste Gruppe III. A. ausser B, Al, Sc, Y, La, Ce, Di, Yb noch eine Reihe nicht völlig von einander zu trennender und daher nicht genau bekannter Metalle gehört, erscheint in dieser und der zweiten, leicht schmelz- und reducirbaren Gruppe III. B.: Ga, In, Tl in der Regel **dreiwerthig**. Doch ist auch hier ein höherer Werth nicht ganz ausgeschlossen.

Die Molekulargewichte Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2J_7 (vergl. § 23) verlangen zum Zusammenhalte der Molekel mindestens vier Affinitäten für jedes Al. Dagegen weicht, wie in der vorigen Familie, das letzte Glied Tl nach der anderen Seite ab, indem es, wie das Hg, leicht ungesättigt und scheinbar einwerthig auftritt.

*) a. a. O.

Die vierte Familie ist in beiden Gruppen IV. A.: *C*, *Si*, *Ti*, *Zr*, *(Ce)*, *Th*; IV. B.: *Sn*, *Pb* vierwerthig; doch kommt *C* im *CO* ungesättigt vor; das *Cer*, dessen Hierhergehörigkeit zweifelhaft ist, tritt in der Regel dreiwerthig auf. Das letzte Glied der zweiten Gruppe, *Pb*, stimmt mit *Hg* und *Tl* in der Neigung überein, minderwerthig, also entweder ungesättigt oder durch Selbstsättigung scheinbar zweiwerthig aufzutreten. Als solches vertritt es isomorph *Ca*, *Sr* und *Ba* in vielen Verbindungen.

§ 178.

Mit der fünften Familie:

V. A.: *V*, *Nb*, *(Di)*, *Ta*; V. B.: *N*, *P*, *As*, *Sb*, *Bi*,

beginnt die Verschiedenheit des Verhaltens gegen positive und negative Elemente, ist jedoch noch nicht scharf ausgeprägt. Negativen Elementen gegenüber ist der Werth gegen die vorige Familie um eine Einheit erhöht, also = 5, während der gegen stark positive, besonders *H*, um eine Einheit vermindert, also nur = 3 ist. Diese Zahlen kommen nicht in allen Verbindungen zur vollen Geltung, am schärfsten in den Oxyden und Hydrüren.

Nur *N*, *P*, *As*, *Sb* verbinden sich mit *H* zu NH_3, PH_3 u. s. w. und zwar nimmt die Affinität an Stärke mit wachsendem Atomgewichte ab, so dass es nicht auffällt, dass dieselbe beim Wismuth erloschen erscheint. Die beiden ersten Elemente *N* und *P* vermögen jedoch noch eine vierte Affinität durch positive Atome zu sättigen, wenn die fünfte gleichzeitig negativ gesättigt wird (z. B. $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ u. dgl.), sind also unter diesen Umständen fünfwerthig. Nur aus dieser Auffassung erklärt sich befriedigend die Constitution der zahlreichen durch Vereinigung des Ammoniaks, NH_3, mit Säuren entstehenden Salze. In diesen erscheint nach der von Berzelius aufgestellten Theorie die Atomgruppe Ammonium, NH_4, als einwerthiges Radical, welches sich in Hunderten von Fällen genau so verhält wie die Atome des Kaliums, Rubidiums, Caesiums etc., so dass es mit diesen sogar leicht verwechselt werden kann. Jenes Radical kann aber nur dann eine freie Affinität haben, wenn der Stickstoff fünfwerthig ist; denn nur unter dieser Voraussetzung lassen die vier Wasserstoffatome eine Affinität übrig:

$$\overbrace{H\ H\ H\ H}^{N}\ *$$

Nur unter dieser Voraussetzung können wir in den chemischen Formeln der Ammoniaksalze die Analogien zum Ausdruck bringen,

welche sie mit den Salzen der Alkalimetalle in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im chemischen Verhalten ganz unzweifelhaft zeigen, z. B. Salmiak $(NH_4)Cl$ mit Chlorkalium KCl, Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ mit Kaliumsulfat K_2SO_4 u. s. w.

Sieht man den Stickstoff als dreiwerthig an, so können diese Verbindungen nur dargestellt werden als Additionen aus Ammoniak und Säure, $NH_3 + HCl$, $NH_3 + NH_3 + H_2SO_4$ u. s. w., wodurch alle Analogie verwischt wird.

Noch mehr als die Salze und andere Verbindungen des Ammoniaks zeigen die aus den sogenannten substituirten Ammoniaken entstehenden Verbindungen die Eigenschaften von eigentlichen Atomverkettungen, so dass sie sich z. Th. nur sehr gezwungen als Molekularadditionen auffassen liessen. Betrachtete man z. B. das Tetraethylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ analog dem Jodammonium, $NH_4J = NH_3, HJ$, als eine Addition von Triaethylamin, $N(C_2H_5)_3$, und Jodaethyl, $(C_2H_5)J$, so müsste man folgerichtig die durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser aus dem Tetraethylammoniumjodid entstehende starke Base, das Tetraethylammoniumhydrat $N(C_2H_5)_4OH$, als eine Addition aus Triaethylamin, $N(C_2H_5)_3$, und Alkohol, $(C_2H_5)OH$, ansehen. Dass es aber als eine solche nicht gelten kann, geht schon daraus hervor, dass es schon bei der Temperatur des siedenden Wassers zerfällt nicht zu Triaethylamin und Alkohol, sondern zu Triaethylamin, Aethylen und Wasser*):

$$N(C_2H_5)_4OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O,$$

eine Zersetzung, welche schwerlich bei so niederer Temperatur eintreten würde, wenn die Verbindung Alkohol enthielte. Auch das übrige Verhalten spricht durchaus gegen eine solche Annahme.

Gegen Sauerstoff sind alle 9 Elemente 5-werthig, und zwar die der ersten Gruppe mit sehr grosser, die der zweiten mit vom N zum P wachsender und von diesen bis zum Bi wieder stufenweise abnehmender Stärke der Affinität. Gegen die Salzbilder sind sie ebenfalls fünfwerthig. Dass aber die höchsten Verbindungen mancher dieser Elemente in höherer Temperatur z. Th. zerfallen, z. Th. selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig sind, ist bereits mehrfach erwähnt worden. (Vgl. § 30 ff.) Beachtenswerth ist, dass die Verbindungen meist beständiger werden, wenn ein Theil der Affinitäten durch minder negative Radicale gesättigt wird.

---

*) A. W. Hofmann, 1851, Lieb. Ann. **78**, 268.

So vermag z. B. das Arsentrichlorid kein Chlor weiter zu nden, so dass das Arsen in ihm scheinbar dreiwerthig auftritt. rsetzt man aber ein oder zwei Chloratome durch Kohlenwasser- toffradicale, so tritt seine Fünfwerthigkeit hervor, und zwar sind lie Verbindungen um so beständiger, je mehr Kohlenwasserstoff sie enthalten. So verbindet sich nach A. Michaelis*) das Arsen- phenylchlorür, $(C_6H_5)AsCl_2$, mit mehr Chlor zu einer ziemlich beständigen flüssigen Verbindung, $(C_6H_5)AsCl_4$. Das Arsen- dimethylchlorür oder Chlorkakodyl, $(CH_3)_2AsCl$, vereinigt sich nach A. Baeyer**) ebenfalls mit Cl_2:

$$As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases} + Cl\,Cl = As\begin{cases}CH_3\\CH_3\\Cl_3\end{cases}$$

Einfachchlor-kakodyl, Chlor, Dreifachchlor-kakodyl;

doch ist die entstandene Verbindung unbeständig, so dass sie schon bei einer geringen Erhöhung der Temperatur wieder zerfällt:

$$As\begin{cases}(CH_3)_2\\Cl_3\end{cases} = As\begin{cases}CH_3\\Cl_2\end{cases} + (CH_3)Cl\,,$$

Trichlorkakodyl, Arsenmonomethyl-bichlorid, Chlormethyl.

Das so entstandene Arsenmonomethylbichlorid zeigt eine noch geringere Affinität zum Chlore, so dass es nur bei sehr niedriger Temperatur (—10⁰) eine Verbindung mit demselben bildet:

$$As\begin{cases}CH_3\\Cl_2\end{cases} + Cl\,Cl = As\begin{cases}CH_3\\Cl_4\end{cases}$$

Arsenmono-methylbichlorid. Chlor, Arsenmono-methyltetrachlorid,

welche sich schon bei etwas erhöhter Temperatur (noch unter dem Gefrierpunkte) zersetzt:

$$As\begin{cases}CH_3\\Cl_4\end{cases} = As\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + (CH_3)Cl$$

Arsenmono-methyltetrachlorid. Chlorarsen, Chlormethyl.

Das hier gebildete Arsentrichlorid endlich hat so wenig Verwandtschaft zum Chlore, dass eine höhere Chlorstufe bis jetzt nicht hat dargestellt werden können. Mit dem Ueberwiegen der Chloratome in diesen Verbindungen über Kohlenstoff und Wasserstoff nimmt

*) Ueber aromatische Arsenverbindungen. Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1875, 8, 1316.

) Ueber die Verbindungen des Arsen's mit dem Methyle, Lieb. Ann. 1858, **107, 257.

also die Kraft, durch welche das Chlor gebunden wird, augenscheinlich ab. Solcher Beispiele sind sehr viele bekannt.

Ganz ähnlich liessen sich manche Phosphorverbindungen nur in höchst gezwungener Weise auffassen, so lange man den Phosphor für nur dreiwerthig hielt. So erscheint z. B., wenn man das Phosphoratom als fünfwerthig ansieht, die Bildung von Acichlorid, Säure oder Anhydrid aus dem Pentachloride als einfache Substitution des zweiwerthigen O für Cl_2 oder des einwerthigen Radicales OH für Cl; z. B.:

$$\underset{Cl\,Cl\,Cl\,Cl\,Cl}{\overset{P}{\overbrace{\quad\quad}}} + H\text{-}O\text{-}H = \underset{Cl\,Cl\,Cl\;\;O}{\overset{P}{\overbrace{\quad\quad}}} + H\text{-}Cl + H\text{-}Cl,$$

Pentachlorid, Wasser, Acichlorid, Salzsäure.

So lange man den Phosphor für dreiwerthig hielt, musste man eine Umlagerung der Atome annehmen:

$$\underset{Cl\;Cl\;Cl}{\overset{P}{\overbrace{\quad}}}\,Cl\text{-}Cl + H\text{-}O\text{-}H = \underset{Cl\;Cl\;O\text{-}Cl.}{\overset{P}{\overbrace{\quad}}} + H\text{-}Cl + H\text{-}Cl,$$

Pentachlorid, Wasser, Acichlorid, Salzsäure.

Das Aci- oder Oxychlorid ist ein unzersetzt flüchtiger Körper, dessen Molekulargewicht aus seiner Dampfdichte zu $153{,}0 = POCl_3$ bestimmt wurde. Es musste also jedenfalls als eine Atomverkettung betrachtet werden, während das Pentachlorid, weil es zu PCl_3 und Cl_2 zerfällt, für eine Molekularaddition galt, obschon es in seinem Verhalten unzählige Analogien und Aehnlichkeiten mit dem Acichloride zeigt. Diese Schwierigkeit wurde noch dadurch vermehrt, dass das Vanadin, dessen höchstes Chlorid VCl_4 unzersetzt flüchtig ist, ein dem des Phosphors vollkommen analoges Acichlorid $VOCl_3$ bildet, dessen Constitution bei der früheren Auffassung ohne Inconsequenz nicht zu erklären war.

So viel Gründe auch für die Fünfwerthigkeit sprechen, so bleibt es doch bemerkenswerth, dass, wie schon § 174 erwähnt wurde, die Oxydhydrate und Oxysäuren dieser Familie im Maximum nur 3, nicht 5 Hydroxyle enthalten, sich also sämmtlich, nach § 113, auch als Verbindungen dreiwerthiger Elemente auffassen lassen.

Es giebt aber noch Verbindungen einiger Elemente dieser Familie, aus deren Zusammensetzung man einen, die Zahl 5 übersteigenden Werth derselben ableiten könnte. Folgt z. B. aus der stöchiometrischen Zusammensetzung des Salmiaks, NH_4Cl, dass das Stickstoffatom fünfwerthig sei, so könnte man aus der Existenz

der wohlkrystallisirten Verbindung NH_4JCl_4*) schliessen, dass es für neunwerthig gehalten werden müsse. Derselbe Schluss liesse sich aus der Zusammensetzung des von Weltzien**) entdeckten Tetramethylammoniumpentajodides, $N(CH_3)_4J_5$, ziehen. Ebenso könnte dann der Phosphor für siebenwerthig gelten, weil er Verbindungen PCl_6J***) und PCl_3Br_4†) bildet, oder gar für elfwerthig, weil eine, freilich sehr unbeständige Verbindung PCl_3Br_8 existirt††). Es werden aber diese Verbindungen allgemein als Molekularadditionen, den Doppelsalzen u. s. w. entsprechend aufgefasst.

§ 179.

In der sechsten Familie:

VI. A: *Cr*, *Mo*, *W*, *U*, VI. B: *O*, *S*, *Se*, *Te*,

tritt die Verschiedenheit des Verhaltens gegen positive und negative Elemente sehr scharf hervor; doch bildet nur Gruppe B wohlcharakterisirte Verbindungen mit Elementen, welche positiver sind als die Glieder der Gruppe selbst. Die Zusammensetzung aller dieser sehr zahlreichen Verbindungen mit dem Wasserstoffe, den Metallen, Halbmetallen und anderen Elementen mit alleiniger Ausnahme der negativen Gruppen VI. B und VII. B lässt sich ungezwungen nur nach der Annahme auslegen, dass in denselben Sauerstoff, Schwefel u. s. w. zweiwerthig seien.

Gegen die Gruppe der Salzbilder (VII. B) und gegen die Sauerstoff-Schwefelgruppe (VI. B) sind diese Elemente sechswerthig, die der Gruppe B also auch gegeneinander. Jedoch ist nur von einem dieser Elemente eine unzersetzt flüchtige Verbindung mit 6 einwerthigen Atomen bekannt, das Wolframhexachlorid, WCl_6, das leicht unter Verlust von 1 *Cl* in das Pentachlorid WCl_5 übergeht. Das Molybdän und Uran bilden als höchste Chloride nur die letzterem entsprechenden Pentachloride $MoCl_5$ und UCl_5, Chrom nur das Trichlorid $CrCl_3$ (oder vielleicht Cr_2Cl_6 etc.). Schwefel, Selen und Tellur bilden nur Tetrachloride: SCl_4, $SeCl_4$, $TeCl_4$, von denen das erste schon unter dem Gefrierpunkte zerfällt.

---

*) s. Gmelin, Handb. d. Chem., 5. Aufl., 1, 907.

) Lieb. Ann., 1854, **91, 41.

***) von Baudrimont dargestellt, s. Jahr.-Bericht von Kopp und Will f. 1862, S. 54.

†) A. Michaelis, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, **5**, 411.

††) Prinvault, Compt. rend. 1872, **74**, 868; A. Michaelis, a. a. O. S. 414.

Alle 7 Elemente binden dagegen 3 Atome oder 6 Aequivalente Sauerstoff oder neben 1 oder 2 Atomen desselben 4 oder 2 Aequivalente Hydroxyl, Chlor etc. Wir kennen z. B. die Verbindungen:

	SO_3 ,	— ,	TeO_3 ,	
	SO_2Cl_2 ,	— ,	— ,	
	$SO_2Cl(OH)$,	— ,	— ,	
	$SO_2(OH)_2$,	$SeO_2(OH)_2$,	$TeO_2(OH)_2$,	
CrO_3 ,	MoO_3 ,	WO_3 ,	UO_3	;
CrO_2Cl_2 ,	MoO_2Cl_2 ,	WO_2Cl_2 ,	UO_2Cl_2	;
— ,	$MoOCl_4$,	$WO\,Cl_4$,	—	;
— ,	$MoO_2(OH)_2$,	$WO_2(OH)_2$,	$UO_2(OH)_2$	.

Viele dieser Verbindungen, besonders die meisten der Chlor enthaltenden, sind unzersetzt flüchtig; SO_3 und MoO_3, TeO_3, CrO_3 und UO_3 verlieren leicht Sauerstoff; WO_3 ist kaum flüchtig. Die Hydrate zerfallen zu Wasser und Anhydrid; nur Selensäure giebt statt des letzteren SeO_2 und O; $UO_2(OH)_2$ verliert ebenfalls O.

Da auch hier, wie in der fünften Familie, die Anzahl der Hydroxyle in den Hydraten nicht grösser ist als zwei, d. i. die Zahl H-atome, welche die Elemente S, Se, Te unmittelbar zu binden im Stande sind, so lassen sich diese Verbindungen auch unter der Annahme, Schwefel, Selen und Tellur seien wie Sauerstoff zweiwerthig, in der § 101 und 112 besprochenen Art als Atomketten aus zwei- und einwerthigen Elementen ansehen. Diese Auffassung öffnet indessen zwischen den analog zusammengesetzten Verbindungen eine weite Kluft, da es Niemandem einfallen wird, auch Chrom, Molybdän und Wolfram für nur zweiwerthig zu erklären.

Auch für die Erklärung der Verbindungen des Schwefels etc.*) mit einwerthigen Atomen und Radicalen ist jene Ansicht nicht durchführbar. Könnte man SCl_4, $SeCl_4$ und $TeCl_4$ noch allenfalls, wenn auch sehr gezwungen, als Molekularadditionen auffassen, so ist das für die Verbindungen mit einwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen nicht mehr durchführbar. Besonders spricht das Verhalten des von v. Oefele**) dargestellten Triaethylsulfinhydrates $S(C_2H_5)_3OH$ gegen die Annahme, dass dasselbe ein Additionspro-

*) Die Sechswerthigkeit des Schwefels ist zuerst von Butlerow (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1863, **6**, 507) aufgestellt worden, dem dann Erlenmeyer (daselbst 1864, **7**, 631 u. 633) zustimmte, zu einer Zeit, in der diese Ansicht noch wenig Beifall fand.

) Lieb. Ann. 1864, **132, 82.

dukt aus Schwefelaethyl, $S(C_2H_5)_2$, und Alkohol $(C_2H_5)OH$ sei, wofür es gehalten werden muss, wenn man den Schwefel als zweiwerthig ansieht.

Viel mehr Wahrscheinlichkeit, als die Zweiwerthigkeit gegen negative Elemente, hat die Annahme für sich, dass die Affinität der genannten 7 Elemente gegen die Salzbilder sehr ungleich stark ist, die des Schwefels die geringste, die des Wolframs die grösste Intensität besitzt, so dass nur bei diesem die Sechswerthigkeit zum Ausdrucke gelangt.

Zugleich führt diese Auffassung zu der Ansicht, dass der chemische Werth dieser Elemente sich richtiger und übereinstimmender aus den Oxyden als aus den Chloriden ersehen lässt, die früher geübte Vorsicht also übertrieben war, nach welcher man die Oxyde geflissentlich bei der Werthbestimmung vermied, um sich nicht durch doppelte Bindung der Sauerstoffatome täuschen zu lassen.

Bemerkenswerth ist, dass in den Verbindungen, welche O, S, Se, Te unter sich eingehen, das negativere Element zwei-, das positivere sechswerthig auftritt. Da nun, soviel wir wissen, der Sauerstoff in allen seinen Verbindungen den elektronegativen Bestandtheil bildet, so kann an ihm die Sechswerthigkeit nicht wahrgenommen werden. Eine Andeutung derselben dürfen wir aber vielleicht in der Ozonbildung sehen, bei welcher Molekeln entstehen, die jedenfalls mehr als zwei, wahrscheinlich drei Atome enthalten. (Vgl. § 101, S. 222.)

Durch die Erkenntniss, dass S, Se, Te als sechswerthig gegen negativere Elemente, insbesondere gegen Sauerstoff anzusehen seien, ist die Möglichkeit gewonnen, eine grosse Zahl ihrer Verbindungen atomistisch aufzufassen, welche nach der früheren Ansicht nur als Molekularadditionen betrachtet werden konnten, wie folgende Beispiele zeigen werden.

Die aus H_2SO_4 und 1 und 2 H_2O entstehenden Verbindungen lassen sich als Atomverkettungen auffassen. Erstere, $SO(OH)_4$, ist bekanntlich krystallisirt zu erhalten; die andre $S(OH)_6$ giebt bei ihrer Entstehung das Maximum der Contraction (Ure) und wird bei der Elektrolyse in H_6 und SO_6 zerlegt (Bourgoin)*).

Bekanntlich halten manche Sulfate und andre Salze einen Theil des mit ihnen verbundenen Wassers fester als den Rest.

---

*) S. u. a. Gmelin-Kraut, Handb. I, 1, S. 206.

Jener Theil wurde von **Graham***) als salinisches, von **Liebig****) als Halhydrat-Wasser bezeichnet, weil er austritt, wenn sich das Salz mit einem anderen zu einem Doppelsalze verbindet z. B.: $(MgSO_4, H_2O + 6\,H_2O) + K_2SO_4 = (MgSO_4, K_2SO_4 + 6\,H_2O) + H_2O$. **Erlenmeyer*****) hat dies Verhalten durch die sehr sinnreiche Annahme erklärt, dass Säure und Base in den Salzen mit Halhydrat noch halb im Hydratzustande seien:

$$HO\text{-}Mg\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH + KO\text{-}SO_2\text{-}OK =$$
$$KO\text{-}SO_2\text{-}OMgO\text{-}SO_2\text{-}OK + H_2O.$$

Man kann aber auch das Bittersalz als ein Salz der Säure $SO(OH)_4$ ansehen und hat dann:

$$MgO_2\text{-}SO\text{-}(OH)_2 \quad + OSO\text{-}(OK)_2$$
$$MgO_2\text{-}SO\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}SO\text{-}(OK)_2 + H_2O.$$

§ 180.

In der siebenten Familie:

VIIA: Mn , VIIB: F, Cl, Br, J,

sind die Glieder der B-Gruppe, die „Salzbilder" einwerthig gegen alle positiveren Elemente, auch gegen die der VI. Familie mit alleiniger Ausnahme des Sauerstoffes. Gegen einander verhalten sich diese Elemente nur in ihren unzersetzt flüchtigen Verbindungen einwerthig†), in den bei der Verflüchtigung zerfallenden, wie JCl_3††), dagegen ist das weniger negative mehrwerthig. Ob das von **Gore**†††) entdeckte JF_5 etwa unzersetzt flüchtig sei, ist bisher noch nicht bekannt geworden. Auch ist ihr Maximalwerth in ihren Verbindungen unter einander noch nicht festgestellt; gegen Sauerstoff aber sind Chlor, Brom, Jod und Mangan siebenwerthig, wie sich aus der Zusammensetzung ihrer höchsten Oxyde und Hydrate, der sogenannten Uebersäuren und ihrer Salze ergiebt, die entweder $7\,O$ auf 2 Atome eines jener Elemente oder für einen Theil derselben deren Aequivalent in Hydroxyl und dessen Metallderivaten enthalten.

Da wenigstens für einen Theil der Oxysäuren und Salze dieser Gruppe die Regel zutrifft, dass die Anzahl ihrer Hydroxyle der

*) Lieb. Ann. 1835, **13**, 144, 1836, **20**, 141.

) Lieb. Ann. 1838, **26, 144.

***) Ber. d. d. chem. Ges. 1869, **2**, 289.

†) Vgl. § 91.

††) s. O. Brenken, Ber. d. d. chem. Ges. 1875, **8**, 487 und P. Melikoff, daselbst S. 490.

†††) Jahr.-Ber. d. Chem. 1871, S. 224.

zahl der Wasserstoffatome im Hydrür des betreffenden Elementes ich, also = 1 sei, so kann man zur Noth auch hier die in § 112 wickelte ältere Vorstellung festhalten, jene Elemente seien auch gen negative einwerthig und demgemäss z. B. die Formel der berchlorsäure, ClO_4H kettenförmig:

$$H-O-O-O-O-Cl$$

schreiben. Aber man verwischt dadurch ihre Analogie mit der ihr morphen Uebermangansäure, der man eine entsprechende Formel cht geben kann, weil das Mangan jedenfalls mehrwerthig ist.

Zudem erklärt die Siebenwerthigkeit in gleichförmiger Art e Zusammensetzung einer ganzen Reihe von Verbindungen, welche an sonst, etwas gezwungen, als Molekularadditionen ansehen muss, B. die verschiedenen Ueberchlorsäure-Hydrate:

$$ClO_4H \quad , ClO_5H_3 \quad , ClO_6H_5$$

er $$ClO_3(OH) \ , ClO_2(OH)_3 \ , ClO(OH)_5 \ ,$$

n welchen die mittlere Verbindung bekanntlich bei der Destiltion in die beiden anderen zerfällt. Wären dieselben Additionen n Wasser und ClO_4H, so würde, aller Wahrscheinlichkeit nach, asser überdestilliren, während in Wirklichkeit ClO_3OH destillirt d $ClO(OH)_5$ zurückbleibt,*) ganz entsprechend der allgemeinen egel, dass die Hydroxylgruppe die Flüchtigkeit vermindert. Die ystallisirte Ueberjodsäure und ihre Silbersalze sind:

$$JO(OH)_5 \ , JO(OH)_2(OAg)_3 \ , JO_3(OAg) \ .$$

ide Salze verhalten sich zu einander ähnlich wie normales Phosphat m Metaphosphat.

Nach Julius Thomsen**) ist die Salzsäure in wässriger sung wahrscheinlich $ClOH_3$, welche Zusammensetzung erst durch e Annahme der Mehrwerthigkeit des Chlores verständlich wird. t die Salzsäure H_2Cl-OH, so erscheinen die wasserfreien Chloride enso wie die wasserfreien Sulfate, Perchlorate u. s. w. als Anydridbildungen, analog den aus sauren Phosphaten entstehenden etaphosphaten.

Nimmt man noch an, auch das Fluor könne unter Umständen ehrwerthig sein, so kann man auch die zahlreichen gewöhnlich ls Molekularadditionen aufgefassten Verbindungen der Flusssäure

---

*) je nach dem Drucke, unter welchem destillirt wird, mehr oder weniger ein, vielleicht etwas $Cl(OH)_7$ enthaltend (vgl. Roscoe, Lieb. Ann. 1862, 121, 346 ff.).

**) Pogg. Ann. Jubelband, 1874, S. 135.

und ihrer Salze als atomistische Verkettungen betrachten, beispielsweise die Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, und die Fluosilicate, ebenso die entsprechend zusammengesetzten Verbindungen, welche statt des Siliciums Titan, Zirkon oder Zinn enthalten. Betrachtet man die Flusssäure der Thomsen'schen Auffassung der Salzsäure analog, so kann man auch das Wasser, mit dem einige dieser Stoffe krystallisiren, in die Atomverkettung mit einschliessen, z. B. in den unter einander isomorphen Verbindungen $MSiF_6, 6H_2O$, $MTiF_6, 6H_2O$, $MZrF_6, 6H_2O$, $MSnF_6, 6H_2O$ und $MPtCl_6, 6H_2O$,*) in denen das hier mit M bezeichnete Metall Magnesium, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen oder Kupfer sein kann. Diese Auffassung hat manches für sich, zumal die Platinchlorwasserstoffsäure, $H_2PtCl_6, 6H_2O$, eine wohl krystallisirte Verbindung ist.**)

Der Annahme aller dieser Formeln steht aber das eine schwere Bedenken gegenüber, dass man in ihnen Fluor und Chlor auch dem positiven Wasserstoffe und den Metallen gegenüber mehrwerthig annehmen muss, wozu sonst keine Nöthigung vorliegt.

§ 181.

In den zur achten Familie zusammengefassten drei Gruppen Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Jr, Pt lässt sich eine Verschiedenheit des Verhaltens gegen positive und negative Elemente nicht nachweisen, zumal, ausser dem leicht zerfallenden Palladium-Wasserstoffe, kaum Verbindungen mit ausgeprägt positiven bekannt sind, während die mit negativen Atomen und Radicalen in grosser Zahl und Mannichfaltigkeit vorkommen. In ihnen schwankt die Zahl der negativen Atome und Aequivalente und damit scheinbar auch der chemische Werth von 2 bis 8. Eine grössere Zahl von Chloriden, Oxyden u. s. w., welche leicht Chlor oder Sauerstoff verlieren, deutet aber darauf hin, dass diese Mannichfaltigkeit wohl auf geringe Intensität aller oder einiger Affinitäten zurückzuführen sein möchte. Wie in der sechsten und siebenten und z. Th. schon in der fünften Familie, ist die Zahl der gebundenen Chloratome auch hier nicht selten kleiner als die der Sauerstoffaequivalente in den Oxyden; das Maximum jener ist 4, dieser dagegen 8. In den beiden einzigen ohne Zersetzung flüchtigen Oxyden RuO_4 und OsO_4 sind die Metalle ohne Zweifel acht-

*) H. Topsoë, Strecker's Jahr.-Ber. d. Chem. f. 1868, S. 276.
) R. Weber, Pogg. Ann. 1857, **130, 443.

werthig. Nach der Analogie kann man dieses zunächst auch von *Rh*, *Pd*, *Jr*, *Pt* vermuthen, obschon diese nur 2, 3 oder 4 *Cl* und die aequivalente Menge Sauerstoff nur mit sehr geringer Kraft binden. Die oben erwähnte Platinchlorwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2$, und ihre Salze, $PtCl_6K_2$ etc., als Beweise für die Achtwerthigkeit des Platin's auffassen zu wollen, wäre gezwungen. Ob der achtfache Werth auch für *Fe*, *Co*, *Ni* anzunehmen sei, ist fraglich. Die Salze der Eisensäure und Kobaltsäure zeigen aber eine so grosse Aehnlichkeit mit denen der Mangan- und Uebermangansäure und Rutheniumsäure, dass sie jedenfalls als das Zeichen eines hohen Werthes gelten können. Auch die Kobaltiakverbindungen lassen sich im gleichen Sinne deuten, z. B. das Purpureokobaltchlorid $(NH_3)_5CoCl_3$ als ein Kobaltatom, das *5 H* in fünf Ammoniumgruppen vertritt und ausserdem *3 Cl* sättigt.

Fe, *Co*, *Ni* und ebenso *Mn* vermögen aber bekanntlich die zweiwerthigen Atome *Zn*, *Mg*, *Ca* und auch *Cu*, und ebenso *Pt* das vierwerthige *Sn*, *Ti* u. s. w. isomorph zu vertreten. Es ist eine wichtige, aber zur Zeit nicht zu beantwortende Frage, ob sie in die betreffenden Verbindungen, die Sulfate, Carbonate etc. etc. als nur mit zwei resp. vier Valenzen gesättigte, also z. Th. ungesättigte Atome eingehen, oder ob sie und ebenso jene ausgeprägt 2- *(Zn)* resp. 4-werthigen *(Sn)* Atome, zu mehren verbunden durch Selbstsättigung minderwerthig erscheinen.

§ 182.

Die aus den vorhergehenden Betrachtungen gezogene Folgerung einer Verschiedenheit des Werthes positiven und negativen Elementen gegenüber giebt noch zu einigen weitergehenden Ueberlegungen Anlass. Zunächst dürfen wir den Schluss ziehen, dass, wenn auch nicht allgemein, so doch wenigstens in den Gruppen B der Familien V, VI und VII, der chemische Werth nicht allein von der Natur desjenigen Elementes abhängt, dem es zugeschrieben wird, sondern auch von der des anderen Elementes, gegen das er sich äussert. Damit beantwortet sich die im § 159 aufgeworfene Frage dahin, dass der chemische Werth eines Atomes eine durch ausserhalb desselben liegende Ursachen veränderliche Grösse und keine unveränderliche Eigenschaft des Atomes ist.

Ihr Zahlenwerth steht in sehr naher Beziehung zu dem elektrochemischen Verhalten der Elemente, wie sich am deutlichsten

ergiebt, wenn wir als Beispiel die Reihe vom Natrium bis zum Chlor, also bis an das Kalium, betrachten. Für deren Verbindungen mit dem positiven Wasserstoff und dem negativen Sauerstoff haben wir die Zusammensetzung:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K
?	?	?	SiH_4 4w.	PH_3 3w.	SH_2 2w.	ClH_1 1w.	?
Na_2O 1w.	Mg_2O_2 2w.	Al_2O_3 3w.	Si_2O_4 4w.	P_2O_5 5w.	S_2O_6 6w.	Cl_2O_7 7w.	K_2O 1w.

Während vom Natrium bis zum Chlor die elektropositive Natur der Elemente fortwährend abnimmt, steigt dagegen der chemische Werth gegenüber dem negativen Sauerstoffe von Glied zu Glied um je eine Einheit; dieser Werth ist also um so grösser, je negativer das Element selbst ist. Umgekehrt steigt ebenso rückwärts vom Chlor ab bis zum Silicium, dem mittleren Gliede der Reihe, der Werth gegenüber dem positiven Wasserstoffe, während das Element selbst immer positiver wird. Es ist also *der Werth eines Elementes gross gegen die ihm nahestehenden, klein gegen die Elemente, zu denen es elektrochemisch im Gegensatze steht.* Da aber mit diesem Gegensatze die Stärke der Affinitäten zu wachsen pflegt, so können wir dieses eigenthümliche Verhalten der Elemente auch so ausdrücken, dass wir sagen: *die Elemente veränderlichen Werthes zeigen den kleineren Werth gegenüber denjenigen Elementen, zu denen sie grosse Verwandtschaft haben, und den grösseren gegenüber denen, welche sie nur mit schwacher Kraft zu binden vermögen.* Es scheint also gleichsam die Affinität durch die Menge zu ersetzen, was ihr an Intensität abgeht; sie concentrirt sich gegenüber dem Elemente entgegengesetzter Natur auf einen einzigen Punkt, den sie mit grosser Kraft anzieht, während sie dem nahe stehenden, verwandten Elemente gegenüber ins breite geht und dadurch an Kraft Einbusse erleidet. Auf welche reelle Ursache dieses merkwürdige Verhalten zurückzuführen ist, wird uns wohl nicht eher klar werden, als bis wir vom Wesen der Affinität eine deutlichere Vorstellung gewonnen haben.

Auffällig ist noch, dass die Summe des Werthes gegen sitive und gegen negative Elemente in den Familien:

	IV (*C,Si etc.*	*V* *N,P etc.*	*VI* *O,S etc.*	*VII* *F,Cl etc.)*
gen + :	4	3	2	1
gen − :	4	5	6	7
Summa	8	8	8	8

ts gleich acht, d. i. gleich dem höchsten überhaupt vorkommen- n Werthe eines Elementes *(Ru , Os)* ist. Man würde aber, zur it wenigstens, auf grosse Schwierigkeiten stossen, wollte man se acht Affinitäten als neben einander existirend annehmen, plausibel das auch klingen möchte.

§ 183.

Durch die Annahme eines grösseren chemischen Werthes für iche Elemente ist es möglich geworden, viele Verbindungen der- lben als Atomverkettungen aufzufassen, für welche dies früher cht möglich war. Man darf aber nicht übersehen, dass man mit trachtungen dieser Art sich auf einen sehr unsicheren, nur von rpothesen getragenen Boden begiebt, auf dem die Speculation nur zu leicht ins Weite schweift. Alle unsere früheren Betrachtungen igen von der Hypothese Avogadro's und den durch diese be- mmten Molekulargewichten aus. Da wir nun für feste und flüssige offe bis jetzt kein der Avogadro'schen Hypothese gleichwerthiges ttel zur Bestimmung der Molekularmasse haben, so entbehren sere Schlussfolgerungen der experimentellen Controle, sobald r unsere Betrachtungen von den Gasen und Dämpfen auf flüssige l feste Körper übertragen. Wir bewegen uns da auf einem n hypothetischen Gebiete, auf dem auch dem kühnsten Fluge : Phantasie keine Schranke gesteckt ist, und müssen trotzdem ch manche Verbindung übrig lassen, die sich auch in die er- iterten Schablonen nicht einzwängen lässt.

Es ist zwar nicht unmöglich, dass einst auch die Existenz ser zahlreichen Verbindungen auf dieselbe Ursache zurückgeführt rden wird, durch welche die von uns jetzt als Atomverkettungen zeichneten Verbindungen erzeugt werden; vor der Hand aber ist jedenfalls zweckmässig und vielleicht auch für immer erforderlich, den Chemikern seit alter Zeit geläufige, seit der Entdeckung r Atomverkettung aber von Kekulé schärfer hervorgehobene

Unterscheidung von atomistischen und molekularen Verbindungen beizubehalten.

Sehen wir uns aber nach den uns zu Gebote stehenden Mitteln um, durch welche wir diese beiden Arten von nach stöchiometrischen Verhältnissen gebildeten Verbindungen unterscheiden könnten, so finden wir sehr bald, dass diese Unterscheidung, wenigstens mit unseren gegenwärtigen Mitteln, nicht streng durchzuführen ist. Zwar wenn man nur die extremen Fälle in Betracht zieht, so scheinen manche der vorgeschlagenen Unterscheidungszeichen zu genügen; zwischen den Extremen aber findet man stets eine grosse Zahl von Fällen, bei denen sie den Dienst versagen. Und schon der Umstand, dass der eine Chemiker Verbindungen unbedingt für atomistisch hält, die der andere für unzweifelhaft molekular erklärt, und dass es andererseits eine grosse Zahl von Fällen giebt, die keiner von beiden zu entscheiden wagt, zeigt zur Genüge, dass ein durchschlagendes Unterscheidungsmerkmal noch nicht gefunden ist.*) Man rechnet gewöhnlich zu den Molekularadditionen vor allen die Verbindungen der verschiedensten Stoffe mit Krystallwasser, manche Doppelsalze, sowie überhaupt die durch Zusammenkrystallisiren nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen aus verschiedenen Stoffen entstehenden Vereinigungen, in welchen die Eigenschaften der Bestandtheile ziemlich ebenso unverändert bleiben, wie in den Mischungen nach wechselnden Verhältnissen, der Lösung, Absorption u. s. w., welche man als physikalische Vereinigungen im Gegensatze zu den chemischen Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen zu bezeichnen pflegt.

Wir haben aber oben gesehen, dass manche der Verbindungen dieser Art sich auch als Atomverkettungen auffassen lassen. Andererseits ist nicht zu verkennen, dass viele derselben mit jenen sogenannten physikalischen Vereinigungen im engsten Zusammenhange stehen, so z. B. die Auflösung eines Salzes in Wasser mit der Aufnahme von Krystallwasser durch dasselbe. Denn bei sehr vielen Salzen, z. B. dem Glaubersalze, der Soda und vielen anderen, kann man durch geringe Erhöhung der Temperatur das Krystallwasser in Lösungswasser verwandeln, welches einen grossen Theil des nunmehr wasserfrei gewordenen oder mit weniger Wasser als vorher verbundenen Salzes in Lösung erhält und seine Abscheidung

*) Eine Kritik der bisher als charakteristisch aufgestellten Merkmale s. bei Alex. Naumann: Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg, C. Winter 1872. Vergl. a. Will's Jahr.-Ber. f. 1864, S. 9 ff.

verhindert. Es ist höchst unwahrscheinlich, dass eine geringe Temperaturänderung hier plötzlich ganz andere Kräfte in's Spiel brächte, vielmehr deutet alles darauf hin, dass die Anziehung, welche das Wasser an das krystallisirende Salz bindet, im wesentlichen dieselbe sei, welche dieses in der Lösung zurückhält.

§ 184.

Zweifelhaft bleibt dabei freilich, ob nicht alle diese Erscheinungen, Atomverkettung, Verbindung mit Krystallwasser, Lösung u. s. w. nur verschiedene Wirkungen einer und derselben den Atomen inwohnenden Kraft sind, wie es schon Berthollet annahm und Kekulé in seinen Betrachtungen über molekulare Verbindungen*) näher ausgeführt hat. Er ging dabei von der Erwägung aus, dass die zu einer Molekel verbundenen Atome nicht nur auf einander, sondern auch auf die Atome einer anderen Molekel, welche der ersten nahe kommt, Anziehungen von grösserer oder geringerer Stärke ausüben müssen. Denn, wäre dies nicht der Fall, vermöchten die zu einer gesättigten Molekel verbundenen Atome keine Wirkung auf ausserhalb der Molekel befindliche Atome zu üben, so würden sie sich auch niemals mit solchen verbinden; es wäre also ein Zerfall der Molekel durch die Wirkung chemischer Affinitäten anderer Molekeln oder Atome gar nicht möglich, was der Erfahrung widerspricht.

Nimmt man demgemäss an, eine Wechselwirkung der Affinitäten finde zwischen den Atomen zweier oder mehrer Molekeln statt, sobald sich diese einander hinreichend genähert haben, so bieten sich verschiedene Möglichkeiten. Sind die Anziehungen, welche ein in der einen Molekel befindliches Atom von denen der anderen erfährt, schwächer als die Kräfte, durch welche es an seiner Stelle gehalten wird, so wird eine Umsetzung nicht eintreten. Ueberwiegen dagegen die von den Atomen der zweiten Molekel ausgehenden Anziehungen über diejenigen, durch welche das Atom an die der ersten Molekel gebunden ist, so muss es, der grösseren Kraft folgend, seinen Platz wechseln, aus seiner bisherigen Verbindung austreten, um eine neue einzugehen. Es wird also in diesem Falle ein theilweiser oder vollständiger Zerfall der erst vorhandenen Molekeln eintreten, deren Bestandtheile sich so zu neuen Verbindungen gruppiren, wie es die stärkeren der zur Wirkung kommenden Affinitäten verlangen.

*) an den § 166, S. 348 a. a. O.

Sind aber die zwischen den Atomen verschiedener Molekeln wirkenden Anziehungen nicht stark genug, um einen wechselseitigen Austausch der Atome, eine chemische Umsetzung hervorzurufen, so kann gleichwohl die Summe aller der Anziehungen, welche die Atome der einen Molekel auf die der anderen ausüben, stark genug sein, die beiden Molekeln in gegenseitiger Annäherung festzuhalten, also eine Art Verbindung der Molekeln zu bewirken.

Aendern sich dann die äusseren Umstände, namentlich die Temperatur, so kann es geschehen, dass auch das Verhältniss der verschiedenen Affinitäten geändert wird und jetzt eine chemische Umsetzung, eine Umlagerung der Atome stattfindet.

Diese Betrachtungsweise findet namentlich darin ihre Stütze, dass nach dem Zerfalle der zuerst entstandenen Verbindung sehr häufig die Atome oder Radicale anders auf die beiden Molekeln vertheilt sind, als vor der Vereinigung.

Z. B. bilden viele Chloride, so die des Zinks, Magnesiums, Aluminium's u. a., mit Wasser krystallisirte Verbindungen, welche beim Erhitzen Salzsäure abgeben, während Oxyde, Hydrate oder Oxychloride zurückbleiben. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindungen durch die Anziehungen entstehen, welche zwischen dem Metalle und dem Sauerstoffe einerseits und zwischen dem Chlore und dem Wasserstoffe andererseits stattfinden, bei gewöhnlicher Temperatur aber eine völlige Zersetzung noch nicht bewirken.

Beispiele solcher Vereinigungen mit nachfolgender Umsetzung liessen sich noch sehr viele anführen.

§ 185.

Giebt man dieser Auffassung eine etwas weitere Ausdehnung, so erscheinen die Molekularadditionen allen anderen Molekularaggregaten analog, welche man gewöhnlich als Wirkungen einer besonderen Cohäsions- oder Adhäsionskraft zu bezeichnen pflegt.

Es ist nämlich klar, dass zum Zustandekommen einer Aneinanderlagerung nicht erforderlich ist, dass die Molekeln verschiedenartig seien. Es wird auch z. B. der Sauerstoff einer Wassermolekel auf den Wasserstoff einer anderen eine gewisse Anziehung üben, die aber nicht zum Austausche führen kann, wenn sie nicht durch besondere äussere Umstände unterstützt wird. Aus solchen Anziehungen erklärt sich ungezwungen die Zusammenlagerung zu festen Massensystemen, zu festen Körpern, kurz die Erscheinungen, deren Ursache wir mit dem Namen der Cohäsionskraft zu bezeichnen pflegen.

Da von der Anziehung einige Atome anders betroffen werden als andere, so werden die Molekeln, in denen die Atome nicht allseitig symmetrisch angeordnet sind, bestimmte Seiten einander zukehren, bestimmte Richtungen und Stellungen gegen einander einnehmen. Sind aber alle Molekeln eines Körpers in einer bestimmten regelmässigen Weise gegen einander gestellt und gerichtet, so wird sich auch an endlichen Massen des Körpers eine Verschiedenheit der verschiedenen Richtungen zeigen, mit anderen Worten, der Körper erhält die Eigenschaften eines krystallinischen Mediums.

Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen das Krystallisiren einfacher Verbindungen, das Krystallisiren mit Krystallwasser, die Bildung von Doppelsalzen durch Vereinigung verschiedener in sich geschlossener Molekeln, überhaupt die Bildung von Molekularadditionen aller Art und viele andere Erscheinungen alle als Folgen einer und derselben Art von Wirkungen. Diese Vereinigungen entstehen darnach nicht wie die eigentlichen chemischen Verbindungen durch die oben dargelegte kettenartige Aneinanderfügung der Atome, bei der jedes Atom eine bestimmte und begrenzte Zahl anderer zu fesseln vermag, sondern sie werden hervorgerufen durch die Summe der Anziehungen, welche die zu Molekeln vereinigten Atome noch über die Grenzen der Molekeln hinaus zu üben vermögen. Die Grundursache beider Arten von Verbindungen ist aber eine und dieselbe, die Affinität der Atome, neben welcher die Annahme besonderer Molekularkräfte für Adhäsion, Cohäsion, Capillarität u. s. w. überflüssig erscheint.



Drittes Buch.

Dynamik der Atome.

X. Der chemische Umsatz und seine Ursachen.

§ 186.

Die Verbindungen, welche aus der Vereinigung der chemischen Elemente hervorgehen, sind nicht unveränderlich, sondern erleiden Wandlungen der verschiedensten Art, welche ausnahmslos auf Bewegungen materieller Theile zurückzuführen sind und daher sämmtlich, wie schon Berthollet lehrte, in das Gebiet der Mechanik fallen. Vom Gesichtspunkte unserer Theorie aus, welche die endlichen Massen aus Molekeln, und diese aus Atomen zusammengesetzt ansieht, zerfallen alle Veränderungen der Körper in zwei grosse Klassen, je nachdem die Zusammensetzung ihrer Molekeln aus Atomen sich verändert oder nicht. Demgemäss zerfällt auch die Lehre von diesen Veränderungen in zwei Theile: in die Mechanik der Molekeln und die der Atome, deren erstere alle diejenigen Vorgänge und Erscheinungen umfasst, welche durch die gegenseitige Stellung oder Lagerung und durch die Bewegungen der Molekeln bedingt sind, während der Atommechanik obliegt, alle diejenigen Zustände und Erscheinungen zu erforschen, welche auf den Wechselwirkungen und den Bewegungen der Atome in der Molekel so beruhen, dass durch sie die Beschaffenheit der Molekel selbst bestimmt oder verändert wird.

Wie die Mechanik überhaupt, so lässt sich auch die Molekularmechanik eintheilen in die Statik, die Lehre vom Gleichgewichte, die Kinematik, die Lehre von den Bewegungen, und die Dynamik, die Lehre von den Kräften der Molekeln. Dem

entsprechend können wir im Sinne Berthollet's die Atommechanik eintheilen in die Statik, die Lehre vom Gleichgewichte der Atome, und die füglich nicht wohl weiter zu trennende Lehre von den Kräften und den Bewegungen der Atome, die wir passend als Dynamik der Atome, gewöhnlich aber als Lehre vom „chemischen Umsatze" bezeichnen.

Da die Bewegungen der Molekel auch anf die relative Lage der in ihr enthaltenen Atome und andererseits die der Atome auch wieder auf den Zustand und das Verhalten der Molekel zurückwirkt, so versteht es sich von selbst, dass Atom- und Molekularmechanik sich vielfach berühren müssen, und dass zahlreiche Vorgänge in das Gebiet beider Disciplinen zugleich fallen werden. Gleichwohl lässt sich eine ziemlich scharfe Grenze zwischen beiden ziehen, sobald wir das hauptsächliche und wesentliche der ihnen zuzuweisenden Vorgänge von dem nebensächlichen und unwesentlichen zu unterscheiden vermögen.

§ 187.

Gegenstand der Molekularmechanik sind alle diejenigen Erscheinungen, in welchen Natur, Anzahl und Verkettung der zur Molekel vereinigten Atome ungeändert bleiben, mögen auch sonst die Bewegungen, welche die Atome innerhalb der Molekel ausführen, erhebliche Veränderungen erleiden. Der Atommechanik fallen dagegen alle diejenigen zu, welche von der stofflichen Natur, der Zahl und Verkettungsart der Atome in der Molekel abhängen und durch deren Aenderung entstehen.

Demnach sind Gegenstand der Molekularmechanik die Erscheinungen der Cohäsion, der Capillarität, Adhäsion, die Aggregatzustände und deren Veränderung, das Schmelzen und Erstarren, Krystallisiren, Verdunsten, Sieden und Verdichten, Lösung, Absorption, Diffusion, Reibung und analoge Vorgänge. Die Atommechanik untersucht zunächst die Atome selbst und in der Statik der Atome die Bedingungen des Gleichgewichtes derselben, wie es in den beiden vorhergehenden Büchern geschehen ist, während dieses dritte Buch sich mit der Dynamik der Atome oder der Lehre vom chemischen Umsatze beschäftigen soll.

Zwischen der Mechanik der Molekeln und der der Atome liegt aber noch ein weites Gebiet, welches man der einen wie der anderen zutheilen und als die Lehre von der Abhängigkeit der Mechanik der Molekeln von der der Atome bezeichnen könnte. Es ist dies die gewöhnlich als physikalische Chemie bezeichnete

umfangreiche Disciplin, welche sich mit der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Stoffe von der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Atomverkettung ihrer Molekeln beschäftigt. Vom streng theoretischen Gesichtspunkte aus sollte dieser Zweig der Wissenschaft mehr der Physik als der Chemie angehören; denn es ist die Erforschung des physikalischen Verhaltens der Stoffe und seiner Ursachen selbstverständlich Aufgabe der Physik. In der Wirklichkeit hat sich aber die Sache gerade umgekehrt gestaltet. Da die physikalischen Eigenschaften einen vorzüglich sicheren Rückschluss auf die sie bedingende Atomverkettung gewähren, so ist die Abhängigkeit derselben von der Constitution der Körper vorzugsweise von Chemikern erforscht worden. Es ist aber zu erwarten, dass in der physikalischen Forschung die stoffliche Natur der Körper als eine der wichtigsten Fundamentalconstanten mehr und mehr Berücksichtigung finden und damit dieses Gebiet allmählich der Physik zufallen wird.

§ 188.

Die Theilung des Materiales zwischen Atom- und Molekularmechanik ist im grossen und ganzen einfach; jener gehören die im engeren Sinne chemischen, dieser die physikalischen Erscheinungen an. Wie aber die Grenze zwischen Chemie und Physik nicht scharf zu ziehen ist, so verwischt sich auch an manchen Orten die Grenze zwischen Atom- und Molekularmechanik. Wo die stöchiometrische Zusammensetzung sich ändert, wird man in der Regel nicht zweifelhaft sein, ob es sich um einen chemischen oder um einen physikalischen Vorgang handelt. Doch giebt es auch hier zweifelhafte Fälle, besonders die sogenannten Molekularaggregate, wie die Verbindungen mit Krystallwasser u. dergl., welche man ebensowohl als Aneinanderlagerungen fertiger Molekeln, wie als eigentliche chemische Verbindungen betrachten kann. Auch die Isomerien und allotropen Modificationen bieten der Zweifel genug. Die Umwandlung des weissen Phosphors in rothen wird man geneigt sein als eine chemische, stoffliche Veränderung aufzufassen, hervorgebracht durch eine veränderte Zusammensetzung der Molekel aus den unveränderten Atomen. Ebenso wird man vielleicht auch den Unterschied zwischen amorphem und krystallisirtem Schwefel auffassen; die beiden verschieden (rhombisch und monoklin) krystallisirten Formen desselben aber lieber als veränderte Aggregationsformen gleicher Molekeln auffassen wollen, deren eine bei höherer, die andere bei niederer Temperatur die Gleichgewichtslage darstellt.

Das gleiche gilt von den beiden Modificationen des kohlensauren Kalkes, von denen der Arragonit bei höherer, der Kalkspath bei niederer Temperatur aus wässriger Lösung anschiesst.

In der Regel wird man die durch Aenderung der äusseren Umstände, z. B. der Temperatur, erzeugten allotropen Modificationen dann als lediglich durch verschiedene Zusammenlagerung an sich unveränderter Molekeln entstandene sogenannte physikalische Isomerien*) betrachten, wenn der Stoff durch Zurückführung unter die ursprünglichen Bedingungen oder durch geringfügige andere Einflüsse den anfänglichen Zustand wieder annimmt, wie z. B. das gelbe Jodquecksilber in rothes und umgekehrt übergeht. Ebenso sieht man die eine Form des Benzophenones,**) welche man nur mit einem Krystalle der anderen zu berühren braucht, um sie in diese zu verwandeln, als eine physikalische Isomerie derselben an. Aber zwischen diesen Fällen physikalischer Verschiedenheit und solchen, in welchen, bei gleichbleibender Zusammensetzung, ausser den physikalischen auch die chemischen Eigenschaften so bedeutende Verschiedenheiten zeigen, dass man die Stoffe als chemisch isomer bezeichnet, findet sich eine Fülle von Beispielen, welche den Uebergang der Extreme in einander so allmählich vermitteln, dass sich eine scharfe Grenze zwischen der sogenannten physikalischen und der chemischen Isomerie, zwischen chemisch und physikalisch allotropen Modificationen gar nicht ziehen lässt.

§ 189.

Die den Gegenstand der Atomdynamik bildenden chemischen Veränderungen der Stoffe zerfallen in verschiedene Arten und Formen:

1) Die Molekel kann unmittelbar aus den Atomen sich zusammensetzen (reine Synthese) oder
2) wieder in Atome zerfallen;
3) mehre Molekeln können sich zu einer einzigen vereinen (addiren), oder
4) eine kann in mehre zerfallen (sich spalten), die entweder einander gleich oder ungleich sein können;
5) eine Molekel verliert eins oder mehre der sie bildenden Atome, oder

*) Näheres über dieselbe s. bei Lehmann: Ueber physikalische Isomerie, in Groth's Zeitschr. f. Krystallographie, 1877, **1**, 97.

) Zincke, Lieb. Ann. 1871, **159, 377.

6) sie nimmt neue Atome auf;
7) Ein- und Austritt findet gleichzeitig statt, und zwar meistens in der Art, dass die eintretenden Atome den austretenden aequivalent sind und deren Stelle einnehmen (Substitution);
8) die zu einer Molekel verbundenen Atome ändern die Art ihrer Verkettung (metamere Umwandlung).

Treten diese Hauptformen des chemischen Umsatzes neben einander auf, so können mehr oder weniger verwickelte Vorgänge entstehen; und das ist fast die Regel. Die einfachsten Fälle sind durchaus nicht die häufigsten; namentlich kommen die beiden ersten Formen unter den unserer Beobachtung zugänglichen Umständen verhältnissmässig selten vor. Die Bildung einer Verbindung aus den Elementen und die Zerlegung in diese ist in der Regel nicht identisch mit der Bildung ihrer Molekeln aus isolirten Atomen und der Auflösung in diese; denn auch die Molekeln der Elemente bestehen (nach § 18) meistens aus mehren Atomen, sind also auch Verbindungen und unterscheiden sich von anderen nur durch die Gleichheit der sie bildenden Atome.

Nur bei sehr hohen Temperaturen dürfte der Zerfall der Verbindungen in isolirte Atome und die Rückbildung aus diesen häufiger sein, wie weiter unten (§ 207) besprochen werden soll. Doch ist es noch nicht ausgemacht, ob z. B. das Wasser bei einer 3000° übersteigenden Temperatur in Atome seiner Elemente nach der Gleichung:

$$HOH = H + H + O$$

oder in Molekeln nach:

$$2\ HOH = 2\ H_2 + O_2$$

zerfällt. Von einigen Elementen, besonders dem Quecksilber und dem Kadmium, wissen wir jedoch, dass sie im Gaszustande einatomige Molekeln bilden, also Verbindungen eingehen können, ohne dass erst ihre Molekeln zerfallen müssten. Aber selbst in Fällen, in denen ein solches Element sich mit der ganzen Molekel eines anderen verbindet, z. B.:

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2\ ,$$

findet zugleich mit der Verbindung eine Zersetzung statt, indem die mit einander vereinigt gewesenen Atome des zweiten Elementes, hier des Chlores, getrennt werden:

$$Hg + Cl\text{-}Cl = Cl\text{-}Hg\text{-}Cl\ ;$$

und ebenso ist der Zerfall von der Entstehung einer Verbindung begleitet:

$$J\text{-}Hg\text{-}J = Hg + J\text{-}J\ .$$

Häufiger als die Bildung der Molekeln aus isolirten Atomen ist die Vereinigung zweier oder mehrer Molekeln zu einer einzigen, und umgekehrt der Zerfall einer in mehre andre, z. B.:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} C = C \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + Cl{-}Cl = Cl{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}Cl$$

Aethylen + Chlor = Aethylenchlorid;

$$O{=}C{=}{*}_{*} \quad + Cl{-}Cl = O{=}C \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Kohlenoxyd + Chlor = Phosgen;

$$HO{-}CO{-}CO{-}OH = H{-}O{-}H + O{=}C{=}O + {}^{*}_{*}{=}C{=}O$$

Oxalsäure = Wasser + Kohlensäure + Kohlenoxyd.

Aber auch hier findet gleichzeitig Lösung und Bindung von Affinitäten statt; in dem zweiten Beispiele wenigstens beim Chlor.

Der weitaus häufigste Fall aber ist, wie schon Gerhardt*) hervorgehoben hat, der sogenannte doppelte Umsatz (double décomposition), in welchem zwei (oder mehr) Molekeln ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen, so dass beide zerlegt und aus ihren Bestandtheilen neue Verbindungen gebildet werden, z. B.:

$$H_3C{-}OH + HCl = H_3C{-}Cl + HOH$$

Holzgeist + Chlorwasserstoff = Chlormethyl + Wasser.

Unter diese Rubrik gehören auch die meisten der Fälle, welche früher fälschlich als reine Synthese der Molekeln aus isolirten Atomen angesehen wurden, wie z. B. die Bildung des Chlorwasserstoffes.

$$H{-}H + Cl{-}Cl = H{-}Cl + H{-}Cl\,.$$

Nicht selten geht einem doppeltem Umsatze eine Addition zweier Molekeln vorher, z. B. bei den in § 178 besprochenen Arsenverbindungen:

$$(CH_3)_2\,As\,Cl + Cl_2 = (CH_3)_2\,As\,Cl_3 = (CH_3)\,As\,Cl_2 + (CH_3)\,Cl,$$

und in sehr vielen anderen Fällen. Möglicherweise ist dies sogar die Regel; denn es ist anzunehmen, dass die Molekeln sich erst sehr nahe kommen müssen, damit die nur auf sehr geringe Entfernungen wirkenden, die Umsetzung erzeugenden Kräfte zur Thätigkeit gelangen können. Aus diesem Gesichtspunkte hat Kekulé**) die Entstehung vieler von ihm als Molekularadditionen betrachteten Verbindungen zu erklären versucht, z. B.

$$NH_3 + J(CH_3) = NH_3\,,\ J(CH_3) = NH_2\,(CH_3) + HJ\,.$$

---

*) Traité de chimie organique, 4, 570 u. a. a. O.

**) a. d. S. 348 a. O.

Manche der so von ihm angesehenen Verbindungen, besonders die des Stickstoffes und seiner Verwandten, werden jetzt freilich meist als eigentliche atomistische Verbindungen*) angesehen, auf welche diese Auffassung nicht mehr zu passen scheint. Gleichwohl kommt vielleicht eine solche dem Umsatze vorhergehende Molekularaddition viel öfter vor, als wir zur Zeit annehmen.

§ 190.

Der Ein- und Austritt von Bestandtheilen der Molekel sind nothwendig von einer Aenderung der gegenseitigen Bindung oder Verkettung der Atome begleitet. Der einfachste Fall, dass die eintretenden die Stelle der austretenden einnehmen, im übrigen aber die Verkettung sich gleich bleibt, scheint sehr häufig zu sein, besonders in den Vorgängen, welche als einfache Substitution bezeichnet und dadurch charakterisirt werden, dass die aus- und eintretenden Atome oder Radicale eine gleiche Anzahl verfügbarer Affinitäten oder Valenzen besitzen, und das chemische Verhalten der neuen Substanz dem der ursprünglichen in soweit ähnlich und analog verbleibt, wie es die Verschiedenheit der ein- und austretenden Theile gestattet.

Die Verkettung muss sich auch ändern bei der Addition mehrer Molekeln zu einer, wie die oben (§ 189) angeführten Beispiele des Aethylenes und des Kohlenoxydes zeigen; ebenso müssen bei der Polymerisirung, die nichts weiter ist als die Vereinigung mehrer unter sich identischer Molekeln zu einer einzigen, die getrennt gewesenen Theile verbunden, also vorher entweder nicht oder anderweit thätig gewesene Affinitäten zur Bindung verwandt werden. Auch die zahlreichen Fälle von Umwandlungen einer Substanz in eine ihr isomere von gleichem Molekulargewichte aber anderen Eigenschaften können nur auf einer Aenderung der Stellung und Verkettung der Atome beruhen, welche sich in den genauer untersuchten Fällen fast immer nachweisen lässt.

Aenderungen der Verkettung scheinen aber auch häufig neben Aenderungen der Zusammensetzung in der Art einzutreten, dass auch die nicht austretenden Atome ihre gegenseitigen Beziehungen verändern. Diese Fälle sind oft schwer zu erkennen; wir schliessen auf sie, wenn die Eigenschaften eines Stoffes sich mehr verändern, als, nach dem Vergleiche mit analogen Fällen, durch die stöchio-

*) s. § 166.

metrische Aenderung allein zu erwarten wäre. Dieser Schluss ist aber oft unsicher. Die Beantwortung der Frage, ob sich die Bindungsweise der Atome geändert hat, ist nach den im VII. Abschnitte besprochenen Regeln und mit den dort angegebenen Hülfsmitteln zu erstreben. Die Lösung dieser Aufgabe ist schwierig aber nothwendig; denn, so lange wir nicht wissen, welche Aenderungen die Molekeln eines Stoffes bei einem bestimmten Umsatze in ihrer Verkettung erfahren, können wir nicht behaupten, das Wesen dieses Vorganges theoretisch vollkommen erfasst und aufgeklärt zu haben.

§ 191.

Die Ursachen des chemischen Umsatzes haben wir theils in der Molekel selbst und den Atomen, aus denen sie besteht, zu suchen, theils ausserhalb derselben, jedoch so, dass auch die äusseren Ursachen ihren Angriffspunkt in der Molekel finden und dadurch in ihren Wirkungen ebenfalls von deren Natur abhängen.

Von dem Wesen der inneren, in der Natur der Atome beruhenden Ursache des chemischen Umsatzes wissen wir äusserst wenig. Da die eigentlich und im engeren Sinne chemischen Vorgänge, die Stoffverwandlungen, in ihrer äusseren Erscheinung so viel eigenthümliches und oft überraschendes haben, so ist es nicht auffallend, dass man sie schon früh auf eine besondere und eigenthümliche Ursache zurückführte, welche bekanntlich seit langer Zeit mit dem Namen der „Affinität" oder „Verwandtschaftskraft" bezeichnet wird.*) Die Nothwendigkeit, eine solche besondere, von anderen Naturkräften verschiedene Ursache der chemischen Erscheinungen anzunehmen, ist aber wiederholt bestritten worden. Der Widerspruch gegen dieselbe war von zweierlei Art: entweder wurde die Affinität mit anderen Kräften, sei es der allgemeinen Massenanziehung, der Gravitation, sei es mit der elektrischen Anziehung identificirt, oder es wurde überhaupt jede Anziehung, jede Fernewirkung, d. i. jede durch den leeren Raum hindurch wirkende Kraft geleugnet und für unannehmbar gehalten, alle einer solchen zugeschriebenen Wirkungen aber aus Bewegungen materieller Theilchen erklärt, in ähnlicher Weise, wie heute die in § 14 besprochene kinetische Gastheorie den Druck der Gase, der früher für eine Fernewirkung galt, auf Bewegungen ihrer Molekeln zurückführt.

---

*) Die geschichtliche Entwickelung des Affinitätsbegriffes s. bei H. Kopp, Geschichte der Chemie, 2, 263 ff.

Die Erklärung der chemischen Vorgänge aus der allgemeinen Massenanziehung hat, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, besonders Berthollet versucht, die Zurückführung auf elektrische Wirkungen Berzelius*). Die Erklärung aller gewöhnlich als Anziehung betrachteten Wirkungen ohne Annahme von Anziehungskräften aus Bewegungen kleiner materieller Theilchen war im vorigen und im Anfange dieses Jahrhunderts sehr verbreitet und den Physikern geläufig; die chemischen Vorgänge mit Hülfe derselben zu deuten versuchte Le Sage**) mit allerdings unbefriedigendem Erfolge. Seit in den letzten Jahrzehnden die Molekularphysik, in Folge der Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie, die kinetische Betrachtung der Erscheinungen mehr und mehr bevorzugt, scheint dieser auch auf dem chemischen Gebiete sich eine Zukunft eröffnen zu wollen. Den Anfang einer solchen dürfte die an eine alte Lehre des Cartesius und eine neue von Rankine sich anschliessende Theorie der Wirbelatome bilden, welche William Thomson auf mathematisch-physikalische Untersuchungen von Helmholtz gegründet hat***). Dieselbe betrachtet die Atome als kleine, aber endliche Massensysteme, welche um eine in sich zurücklaufende Curve als Axe rotiren und die aus den Helmholtzschen Untersuchungen, unter gewissen Voraussetzungen, folgende Eigenthümlichkeit besitzen: dass ihre Masse durch äussere Einwirkungen nicht verändert werden kann. Von diesen viel versprechenden Betrachtungen bis zu einer wirklichen kinetischen Theorie der Affinität ist allerdings noch weit; und es ist nicht einmal wahrscheinlich, dass eine solche ohne Berücksichtigung der übrigen Molekularwirkungen und zugleich der Elektricität entwickelt werden könne. Demnach wird vielleicht eine künftige Theorie der sogenannten Affinitätswirkungen alle drei Richtungen in sich vereinen, in welchen Le Sage, Berthollet und Berzelius versuchten, die Annahme einer besonderen chemischen Kraft oder Anziehung zu vermeiden.

So lange aber eine solche umfassende Theorie der chemischen Wirkungen noch nicht aufgestellt ist, bleibt es erlaubt, die Fiction einer besonderen Auffinitätskraft beizubehalten, auch ohne von deren

---

*) Lehrb. 5. Aufl. 1, 67 ff., 1843.

**) G. L. Le Sage, Essay de Chimie Mécanique, couronné en 1758 par l'Académie de Rouen.

***) s. über diese Theorie und ihre Literatur: O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, S. 244.

Wirklichkeit überzeugt zu sein; ebenso wie die Physiker von positiver und negativer elektrischer Flüssigkeit reden, ohne damit behaupten zu wollen, dass die Elektricitäten wirklich Flüssigkeiten seien. Eine solche Hypothese ist ungefährlich, so lange ihr keine grössere Bedeutung beigelegt wird, als sie zu beanspruchen berechtigt ist; sie wird aber bedenklich, sobald man aus ihr Folgerungen zu ziehen sucht, welche im thatsächlichen Verhalten der Stoffe keine Begründung finden. Demgemäss wird auch in den folgenden Betrachtungen die innere, auf den Qualitäten der Atome beruhende Ursache der chemischen Erscheinungen in der Regel als Affinität oder Verwandtschaft bezeichnet und als eine Anziehung behandelt werden, obschon ich die Existenz einer solchen durch den leeren (wenn auch immerhin kleinen) Raum hindurch von Theilchen zu Theilchen wirkenden Kraft für nichts weniger als erwiesen halte. Wir werden aber Gelegenheit haben, einige aus dieser Hypothese gezogene zu weit gehende Folgerungen auf das richtige Maass zurückzuführen.

§ 192.

Mag nun die Affinität eine Anziehung sein oder eine eigenthümliche Bewegungsform der Massentheilchen, welche wir Atome nennen, so ist es unsere Aufgabe, die Natur ihrer Wirkungen zu erforschen und, wo möglich, ihre Stärke zu messen. Obschon die Lösung dieser Aufgabe seit Jahrhunderten versucht wurde, stehen wir doch heute noch kaum im Anfange eines wirklichen Erfolges.

Man hat im Laufe der Zeit sehr verschiedene Formen der Affinität unterschieden, wie einfache, doppelte, vielfache, wechselseitige, prädisponirende, ruhende u. s. w. Wahlverwandtschaft. Aber diese Bezeichnungen beziehen sich mehr auf die Umstände, unter denen die Verwandtschaften zur Wirkung kommen, und auf den Erfolg dieser Wirkung, als auf die Natur der Affinitäten selbst. Zudem beruhen sie zum grossen Theile auf Vorstellungen über die Constitution der Verbindungen, welche heute veraltet sind, so dass wir von diesen jetzt nur noch selten benutzten Kategorien von Affinitäten hier ganz absehen können*).

Ebenso können wir hier die älteren, vor der Entwickelung der Stöchiometrie gemachten Versuche, die Stärke der Affinitäten zu messen**), ausser Acht lassen, mit alleiniger Ausnahme der

*) Näheres s. in L. Gmelin's Handb. 5. Aufl. **1**, 111 ff., 1852. H. Kopp, Geschichte der Chemie, **2**, 302—306, 1844.

**) H. Kopp, a. a. O. S. 307 ff.

Lehre Berthollet's, welche zwar auch noch ohne Kenntniss der stöchiometrischen Gesetze entwickelt wurde und daher einiger eingreifender Berichtigungen bedurfte, in der Hauptsache gleichwohl das richtige traf. Was Berthollet „Affinität" nannte, hat heute allerdings einen neuen Namen*) erhalten und ist sogar mit dem jetzt gebräuchlichen Begriffe der Affinität in einen gewissen Conflict gerathen; aber es steht zu erwarten, dass mit fortschreitender Kenntniss die berichtigte Berthollet'sche Auffassung mehr und mehr wieder zu Ansehen und Geltung gelangen wird.

§ 193.

In neuerer Zeit sind die Ansichten vom Wesen der Affinität besonders durch die längst bekannte Thatsache beeinflusst worden, dass alle in § 194 zu besprechenden äusseren Ursachen des chemischen Umsatzes auch als dessen Folgen auftreten können, ja fast regelmässig wirklich auftreten. Durch chemische Umsetzung kann Wärme, Licht, Elektricität, Schall und jede beliebige andere Art mechanischer Wirkung erzeugt werden, aber nur in begrenzter und bestimmter Quantität. Während diese nahe Beziehung der chemischen zu den thermischen, optischen und elektrischen Erscheinungen früher so aufgefasst wurde, dass man Wärme, Licht und Elektricität als so genannte imponderabele Stoffe ansah, welche sich nach aequivalenten Verhältnissen mit den ponderabelen verbinden könnten, betrachtet man gegenwärtig alle diese physikalischen Erscheinungen als Bewegungsvorgänge und ebenso die chemischen als Bewegungen der Atome. Da nun alle Bewegungen sammt ihren Ursachen sich den Gesetzen der mechanischen Wärmetheorie oder der Lehre von der Energie und ihren Wandlungen unterordnen, so reihen sich auch die chemischen Umsetzungen der Kette der zahlreichen und mannichfaltigen Vorgänge ein, deren Wechselbeziehungen jene alte, aber erst in den letzten vier Jahrzehnden so glänzend entwickelte Theorie allgemein erforscht und dargelegt hat. Für die chemischen Vorgänge gelten, wie für alle anderen, die Gesetze der Erhaltung und Verwandelung der Energie, insbesondere das Gesetz der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit oder, wie man allgemeiner jetzt zu sagen pflegt, zwischen kinetischer und potentieller Energie.

Die Hoffnung freilich, mit Hülfe dieser Gesetze sogleich und wie mit einem Schlage die ganze Mechanik der Atome klar legen

*) s. § 249.

und aus einheitlichem Gesichtspunkte deducirend darstellen zu können, hat sich bis jetzt nicht erfüllt. Die Erfahrung hat den allzu sanguinischen Theorien in zahlreichen Fällen widersprochen und damit die Forschung auf den sicheren aber weiten Weg schrittweiser Induction zurückgewiesen, auf welchem bereits, neben manchen unzuverlässigen, Tausende gut verbürgter Beobachtungen gemacht wurden, als vorräthige Bausteine zu einem künftigen, festbegründeten Baue der Affinitätstheorie.

Sei die Natur der chemischen Affinität, welche sie wolle, so findet auf sie der erste Hauptsatz der Wärmetheorie Anwendung, welcher, fussend auf dem Grundsatze der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit, aussagt, dass überall, wo durch Wärme Arbeit geleistet wird, eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verschwindet, und umgekehrt durch Verrichtung einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge wieder erzeugt werden kann. Dieser Satz wird allgemeiner auch so ausgesprochen, dass in einem in sich abgeschlossenen, allen äusseren Einwirkungen entrückten Massensysteme die Summe der Energie unveränderlich ist, in welcher ihrer verschiedenen Formen sie auch vorhanden sein möge.

Hier verstehen wir unter **Arbeit** jede räumliche Veränderung eines Massensystemes, welche entgegen einer dieser Veränderung widerstrebenden Kraft hervorgebracht wird, und unter **Energie** die Fähigkeit, Arbeit zu leisten.

Wir unterscheiden verschiedene Formen der Energie, die der Bewegung oder kinetische Energie und die der Lage oder potentielle Energie. Jeder in Bewegung begriffene Körper besitzt kinetische Energie oder „lebendige Kraft“, deren Grösse durch das halbe Produkt aus seiner Masse und dem Quadrate seiner Geschwindigkeit dargestellt wird. Eine der gewöhnlichsten Formen der kinetischen Energie ist die Wärme.

Potentielle Energie oder „Spannkraft“ aber besitzt nur der Körper, welcher sich in einer solchen Lage befindet, in welcher Kräfte auf ihn wirken, welche ihn zu bewegen, also ihm kinetische Energie zu ertheilen streben. Die Grösse der gesammten lebendigen Kraft, welche der Körper durch die auf ihn wirkende Kraft erlangen kann, ist das Maass seiner potentiellen Energie (oder Spannkraft).

Wenden wir diese Begriffe auf die chemischen Vorgänge an, so fragt es sich vor allem, zu welcher Art von Energie die Affinität zu rechnen ist. Betrachten wir sie als Anziehungskraft, so stellt die Affinität, mit welcher sich zwei getrennte Atome anziehen, ihre potentielle Energie dar. Folgen die Atome dem Einflusse derselben, so wird die potentielle in kinetische Energie verwandelt, und zwar in der Weise, dass in jedem Augenblicke die Summe beider Energien stets unverändert bleibt. Treffen die Atome zusammen, so ist die potentielle vollständig in kinetische Energie verwandelt, welche in der Regel, wenn auch nicht nothwendig, die Form von Wärme annimmt. Sollen die Atome wieder getrennt und in den ursprünglichen Abstand zurückgeführt werden, so ist dazu eine der bei der Verbindung erzeugten Wärme aequivalente Arbeit aufzuwenden.

Sieht man dagegen die chemische Verbindung nicht als Folge einer Anziehungskraft an, sondern als die Wirkung gewisser den Atomen eigener Bewegungsformen, so entsteht die Verbindungswärme nicht aus potentieller, sondern aus bereits vorhandener kinetischer Energie, welche nicht als Wärme zu beobachten war. Der Vorgang ist dann analog der Verdichtung eines Gases oder dem Erstarren einer Flüssigkeit, bei welchen die sogenannte latente, wenigstens theilweise in kinetischer Energie bestehende Wärme in wirkliche, die Temperatur erhöhende Wärme übergeht. Sollen die verbundenen Atome wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden, so ist ihnen die verlorene kinetische Energie zu ersetzen, wozu jede beliebige andere Form derselben oder auch potentielle aufgewandt werden kann.

Diese beiden Auffassungen sind an sich zunächst ziemlich gleichberechtigt. Auch bleibt die Anwendbarkeit der mechanischen Grundgesetze sich gleich, mag man die eine oder die andere bevorzugen. Aber es ist wichtig, diese Gleichberechtigung stets im Auge zu behalten, weil aus der vermeintlichen Alleingültigkeit der ersten von beiden theoretische Folgerungen gezogen und als unzweifelhaft richtig hingestellt worden sind, obschon ihnen die Beobachtungen widersprechen. B l e i b e n w i r u n s a b e r d e r h y p o t h e t i s c h e n N a t u r d i e s e r A u f f a s s u n g b e w u s s t, so k ö n n e n w i r o h n e G e f a h r d i e A f f i n i t ä t a l s e i n e A n z i e h u n g s k r a f t b e t r a c h t e n u n d b e h a n d e l n, wie es der Bequemlichkeit und des leichteren Verständnisses wegen auch im folgenden geschehen wird, o b s c h o n i c h g e n e i g t b i n, d i e a n d e r e A u f f a s s u n g z u b e v o r z u g e n.

§ 194.

Die äusseren Ursachen des chemischen Umsatzes sind mannichfaltiger Art. Ihr Einfluss auf das Zustandekommen desselben ist sehr verschieden, in vielen Fällen aber ganz wesentlich für dasselbe. Ja es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass ganz ohne ihre Mitwirkung gar kein chemischer Umsatz stattfinden, vielmehr die Atome in den einmal angenommenen Gleichgewichtslagen verbleiben würden, in deren Störung die Wirkung der äusseren Ursachen zu bestehen pflegt.

Es giebt eine ziemlich grosse Anzahl chemischer Verbindungen, in welchen das Gleichgewicht der Atome schon durch leise oder starke mechanische Erschütterung in der Art gestört werden kann, dass ein chemischer Umsatz eintritt, und damit neue Gleichgewichtslagen eingenommen werden. Dieselbe Wirkung vermag in viel grösserem Umfange und wahrscheinlich bei allen überhaupt existirenden chemischen Verbindungen die Wärme hervorzubringen, jedoch in dieser Allgemeinheit nur die geleitete, den wägbaren Stoffen mitgetheilte Wärme, während die strahlende Wärme und das von dieser theoretisch wie experimentell nicht wohl zu trennende Licht nur unter ganz bestimmten Verhältnissen und nur in gewissen Stoffen das Gleichgewicht der Atome so zu stören vermag, dass eine chemische Umsetzung hervorgebracht wird. Ein sehr gewaltiges, vielleicht mit der sogenannten Affinität zusammenfallendes Agens, das die Zersetzung wie die Bildung chemischer Verbindungen zu bewirken vermag, ist die Elektricität, und zwar besonders die strömende, während die freie oder statische Elektricität in der Regel nur durch die von ihren Funken erzeugte Wärme zu wirken scheint.

Selten wirkt eine dieser Ursachen allein, sondern meistens ihrer mehre zusammen, entweder sich unterstützend oder einander ganz oder theilweise aufhebend, so dass es oft schwer hält, ihre Wirkungen zu sondern und auseinander zu halten. Für die theoretische Betrachtung aber ist es nöthig, sie einzeln zu untersuchen und ihre Wirkungsart festzustellen. Dies soll, soweit zur Zeit thunlich ist, in den folgenden Abschnitten geschehen, von denen vier die eigentlich äusseren Ursachen, Stoss, Wärme, Licht und Elektricität und die beiden anderen den Einfluss des Stoffes nach Qualität und Quantität behandeln.

XI. Chemischer Umsatz durch mechanische Erschütterung.

§ 195.

Es giebt eine ziemlich grosse Anzahl von chemischen Verindungen, welche durch Berührung, Druck, Stoss, Schlag oder gend welche sonstige Erschütterung zerfallen. Die Leichtigkeit ieses Zerfalles ist aber ausserordentlich verschieden und ebenso ich die äussere Erscheinung desselben. Von einer langsam oder isch sich vollziehenden Aenderung einer oder einiger weniger igenschaften, wie z. B. der Krystallform, Farbe u. s. w., bis zu ner unter heftigster Explosion mit Feuererscheinung erfolgenden inzlichen Zersetzung haben wir alle möglichen Zwischenstufen eses Vorganges. Alle einer solchen Umsetzung fähigen Stoffe aben das eine mit einander gemein, dass in ihnen die Molekeln ler die Atome sich in einer labilen Gleichgewichtslage efinden, in welche sie nach der Erschütterung nicht mehr zurückehren. Meistens kann die Störung ihres Gleichgewichts auch urch eine Aenderung, Erhöhung oder auch wohl Erniedrigung der emperatur hervorgebracht werden; aber nicht in allen Fällen ist ie Wirkung der Wärme mit der der Erschütterung identisch. Ianche Stoffe befinden sich nur innerhalb gewisser Temperaturrenzen im labilen Gleichgewichte, während derselbe Zustand bei iner anderen Temperatur völlig stabil ist.

§ 196.

Als labile Gleichgewichtszustände der Molekeln und nicht er Atome sind besonders diejenigen der sogenannten allotropen Iodificationen der Stoffe zu betrachten, welche nur unter gewissen, ft sehr eng begrenzten Bedingungen beständig sind, unter anderen

Umständen dagegen leicht in eine stabilere Form übergehen.*) Die meisten dieser Stoffe nehmen zwei oder mehr verschiedene Krystallformen an, die eine in höherer, die andere in niederer Temperatur oder auch beim Krystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln u. dergl. Diese Formen pflegen aber die Umstände, unter denen sie sich bildeten, zu überdauern, zugleich aber labil zu werden und dann allmählich oder plötzlich entweder ohne äusseren Anlass oder durch Erschütterung, besonders aber durch Berührung mit einem Krystalle der unter den neuen Bedingungen stabilen Form in diese überzugehen. Bekannte Beispiele sind der bei höherer Temperatur monoklin, bei niederer rhombisch krystallisirende Schwefel, das in der Hitze gelbe, in der Kälte rothe Quecksilberjodid und viele andere Stoffe.

Manche Körper gehen aus dem flüssigen, geschmolzenen oder gelösten Zustande in die eine oder die andere feste Modification über, je nachdem man sie mit einem Krystalle der einen oder der anderen Modification in Berührung bringt. Gewöhnlich befindet sich aber nur eine derselben im stabilen Gleichgewichte, die andere im labilen. Bringt man gleichzeitig beide Formen in die geschmolzene Masse oder in eine übersättigte Lösung derselben, so wachsen beide fort, bis sie sich berühren. Dann aber geht die labile in die stabile über, indem sie gleichsam von den Krystallen derselben aufgezehrt wird.

Die stabile Form ist stets die bei höherer Temperatur schmelzende, z. B.

	Schmelzpunkt: labil	Schmelzpunkt: stabil	
Benzophenon	26°	49°	(Zincke)
Bibrompropionsäure	51	65	(Tollens)
Nitrotetrabrombenzol	60	96	(V. v. Richter)
Metachlornitrobenzol	23	44	(Laubenheimer)
Isohydrobenzoïnbiacetat	106	118	(Zincke)
Nitrometachlornitrobenzol	36 – 37	39	(Laubenheimer)
Tolylphenylketon	55	59	(Zincke, van Dorp)

Wird eine dieser Substanzen über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt und darauf rasch unter denselben abgekühlt, so pflegt sie

*) Die bis zum Jahre 1876 bekannt gewordenen Fälle sind zusammengestellt und eingehend erläutert von Otto Lehmann, Zeitschrift für Krystallographie, 1877, 1, 97 ff.

n die labile, bei niedrigerer Temperatur schmelzende über-
ugehen. Es kommen aber auch labile Formen vor, welche gar
nicht geschmolzen werden können, weil sie schon, ehe die Schmelz-
temperatur erreicht ist, in die stabile Form übergehen, so z. B.
nach Lehmann's*) Beobachtung die eine der Modificationen des
zweifach essigsauren Isohydrobenzoïnes.

Analoge labile Gleichgewichtslagen der Molekeln stellen im
flüssigen Zustande die übersättigten Lösungen dar,**) welche durch
Berührung mit einem Krystalle der gelösten Substanz diese aus-
krystallisiren lassen, und zwar in derjenigen Modification, welche
eingebracht wurde. Es ist so gut wie erwiesen, dass in solchen
Lösungen nicht die auskrystallisirende, sondern eine andere, durch
Krystallwassergehalt oder dergleichen verschiedene Modification ent-
halten ist.

Auch feste Körper können bekanntlich, wie z. B. die durch
rasche Abkühlung entstandenen sogenannten Glasthränen, ihre
Molekeln in labilem Gleichgewicht enthalten.

§ 197.

Wie die Molekeln können sich auch die Atome in labilem
Gleichgewichte befinden, aus welchem sie in Folge von Stoss oder
Schlag in stabilere Ruhelagen übergehen. Stoffe dieser Art finden
wir in grosser Zahl zunächst unter denjenigen Verbindungen, welche
neben brennbaren Elementen ziemlich viel Sauerstoff enthalten. Es
gehören hieher besonders die Nitrate, Nitrite, Nitroverbindungen
und Perchlorate organischer Stoffe, welche alle das mit einander
gemein haben, dass der in ihnen enthaltene Sauerstoff ganz oder
doch grossentheils nur mit Stickstoff oder Chlor unmittelbar ver-
bunden ist, welche Elemente ihn durch ihre geringe Affinität nur
lose zu binden vermögen, während die ebenfalls in der Verbindung
enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome eine grosse Verwandt-
schaft zum Sauerstoffe haben. Kommen nun durch Erschütterung
oder gesteigerte Wärmebewegung die Sauerstoffatome in die An-
ziehungssphäre der Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome, so verbinden
sie sich mit diesen, indem sie sich vom Stickstoffe oder Chlore
loslösen.

---

*) A. a. O. S. 126.

**) Ueber die Hiehergehörigkeit der übersättigten Lösungen gasförmiger
und fester Körper s. besonders Gernez (Compt. rend. 1878, **85**, 1549 und
frühere Abhandl.), sowie Champion u. Pellet (Compt. rend. 1873, **77**, 53).

Die Zersetzung dieser und verwandter Stoffe ist also vollkommen der des Schiesspulvers und ähnlicher explosiver Gemische analog, nur dass in letzteren die brennbaren Stoffe, wie Kohle und Schwefel, den sauerstoffreichen Nitraten, Chloraten u. s. w. mechanisch beigemengt und nicht in einer und derselben Verbindung enthalten sind.

Es giebt aber noch eine grössere Zahl labiler Verbindungen, welche entweder keinen Sauerstoff oder keine brennbaren Bestandtheile enthalten. Solche sind z. B. die Verbindungen des Chlores mit Sauerstoff, besonders Unterchlorigsäure- und Unterchlorsäure-Anhydrid, Cl_2O und ClO_2, die einbasische Form der Ueberchlorsäure,*) die zwar Wasserstoff, aber in Verbindung mit Sauerstoff enthält, $ClO_4H = O_3Cl\cdot OH$, ferner das Anhydrid und Acichlorid der Uebermangansäure; die Verbindungen des Stickstoffes mit viel Sauerstoff (das Salpetersäure-Anhydrid), mit Schwefel, Selen, Chlor, Brom, Jod, mit Kupfer**), Silber, Gold, ferner die organischen Diazoverbindungen. Auch in diesen Verbindungen befinden sich die Atome in einem mehr oder minder labilen Gleichgewichte und gehen daher leicht in stabilere Verbindungsformen über.

Nach der älteren Auffassung, welche die Elemente im unverbundenen Zustande aus einzelnen isolirten Atomen bestehen liess, war der Zerfall vieler dieser Verbindungen in die Elemente ganz unverständlich und unerklärbar. Es war nicht einzusehen, warum Stickstoff und Chlor, Stickstoff und Schwefel durch Erschütterung der Verbindung getrennt werden. Wenn auch die Affinitäten dieser Elemente zu einander schwach sind, so musste doch eine Kraft nachzuweisen sein, durch welche sie überwunden, ihre Wirkung aufgehoben wird, um so mehr, als die Zersetzung meist mit Explosion und oft recht bedeutender Wärmeentwickelung vor sich zu gehen pflegt. Gegenwärtig können wir diese Erscheinungen sehr einfach erklären aus der Anziehung, welche die Atome eines und desselben Elementes auf einander ausüben. Wenn z. B. Chlorstickstoff, NCl_3, zu Stickstoff, N_2, und Chlor, Cl_2, zerfällt, so geschieht dies, weil die Affinität des Stickstoffes zum Stickstoffe und

*) Die krystallisirte Säure ist $ClO_5H_3 = O_2Cl(OH)_3$, die durch Eindampfen der Lösung erhaltene wahrscheinlich $ClO_6H_5 = OCl(OH)_5$; sie sind weniger explosiv.

**) Nicht durch Schlag, wohl aber durch Hitze explodirend. Auch von einigen andern der angeführten Stoffe ist die Explosion durch Schlag nicht beobachtet

des Chlores zum Chlore zusammen stärker sind, als die des Stickstoffes zum Chlore. Aus einer Verbindung entstehen zwei andere, in welchen die Elemente fester gebunden sind als in jener:

$$NCl_3 + NCl_3 = N_2 + Cl_2 + Cl_2 + Cl_2.$$

Ganz ähnlich erklärt sich der Zerfall der übrigen genannten und ihnen analogen Verbindungen, ins besondere auch der der explosiven Diazoverbindungen, welche zerfallen, indem die in ihnen enthaltene Gruppe von zwei Stickstoffatomen, $-N=N-$ plötzlich in freien Stickstoff, $N\equiv N$, übergeht.

§ 198.

Sind die Zersetzungsprodukte einer tropfbaren oder starren Verbindung ganz oder theilweise gasförmig, so kann die Zersetzung unter Explosion erfolgen, welche meist von einer nicht unbedeutenden Wärmeentwickelung begleitet ist. Ob eine solche Explosion eintritt oder nicht, hängt, ausser von der stofflichen Natur der sich zersetzenden Substanz, wesentlich von den äusseren Bedingungen ab, unter welchen die Zersetzung eintritt, besonders von der Art der äusseren Einwirkung, durch welche das Gleichgewicht der Atome gestört wird, und von den Hindernissen, welche sich dem Entweichen der gasförmigen Zersetzungsprodukte entgegenstellen*).

Stoss oder Schlag erzeugen in der Regel um so leichter eine Explosion, je rascher und kräftiger sie geführt werden; doch ist durchaus nicht immer das mechanische Moment des Stosses entscheidend. Der rasche Stoss einer kleinen, harten Masse wirkt besser als der einer viel grösseren von geringerer Geschwindigkeit oder gar als der einer weicheren Substanz. In vielen Fällen lässt sich der Stoss durch die Wirkung der Wärme ersetzen, in anderen nicht. Manche Stoffe, z. B. Glycerinnitrat, brennen entzündet ruhig ab, während sie durch Schlag heftig explodiren. Sehr bemerkenswerth ist, dass besonders Wellenbewegungen und andere periodische Erschütterungen sehr leicht Explosionen erzeugen, auch wenn sie von sehr geringer Intensität sind. Jede Substanz aber, welche durch sie explodirt, erfordert eine bestimmte Geschwindigkeit der Schwingung. Jodstickstoff z. B. explodirt nicht auf einer sehr tief, wohl aber auf einer hoch tönenden Saite oder Platte. Auch

*) Die Literatur dieses Gegenstandes findet sich in zahlreichen verschiedenen Schriften zerstreut. Von neueren Arbeiten sind besonders die von Abel, Nobel, Champion und Pellet zu erwähnen. Auch Berthelot, Thomsen, Springmühl und verschiedene andere Forscher haben sich mit dem Gegenstande befasst.

die Mittheilung der Erschütterung eines explodirenden Stoffes auf den anderen bewirkt nicht immer, dass dieser ebenfalls explodirt. Ob dies eintritt oder nicht, hängt nicht allein von der Heftigkeit der ersten Explosion ab, vielmehr vermag in manchen Fällen eine kleine Menge eines weniger heftig explodirenden Stoffes als „Zünder" eine Explosion eines anderen einzuleiten, wo dies einer grösseren Masse eines für sich heftiger verpuffenden Stoffes auf keine Weise gelingt. Wahrscheinlich hängen diese Unterschiede von dem Rythmus der durch die Explosionen erzeugten Erschütterungen in der Art ab, dass nur durch Schwingungen von bestimmter Wellenlänge die Atome in Mitschwingungen versetzt, dadurch aus ihren labilen Gleichgewichtslagen weiter als gewöhnlich hinausgeführt werden und dann in stabile Lagen übergehen. Dass verschiedene Stoffe durch Schwingungen von verschiedener Wellenlänge explodiren, würde sich aus dieser Auffassung in analoger Weise erklären, wie das Mittönen verschiedener Körper, die sensibelen Flammen und ähnliche Erscheinungen.

Auch die Berührung mit bestimmten Stoffen, welche selbst dabei keine Veränderung erleiden, kann eine Zersetzung bewirken. So zersetzt sich Wasserstoffsuperoxyd in Berührung mit Platin, Gold, Silber, Braunstein und anderen Stoffen, chlorsaures Kali mit Braunstein, Eisenoxyd, Kupferoxyd etc. bei viel niedrigeren Temperaturen als für sich allein. Es ist schwer zu sagen, wie weit derartige sogenannte Contactwirkungen auf chemische Anziehung oder auf rein mechanische Wirkungen zurückzuführen sind. Auch das Vermögen der Thier- und Pflanzenfasern, Farbstoffe und andere Substanzen aus deren Verbindungen abzuscheiden und niederzuschlagen*), beruht vielleicht mehr auf mechanischer als auf chemischer Wirkung, so wenig äussere Aehnlichkeit dieser Vorgang auch mit Explosionen haben mag.

Ob die Umsetzung rasch oder langsam verläuft, ob eine eigentliche Explosion, eine heftige Verpuffung eintritt oder nicht, hängt besonders von dem Widerstande ab, welchem die entweichenden Gase begegnen. Bei manchen Stoffen kann das geringste Hinderniss, ein Blatt Papier oder dgl., die ruhige Zersetzung zur Explosion steigern. Chlorstickstoff explodirt mit äusserster Heftigkeit, wenn er mit der dünnsten Wasserschicht bedeckt ist, frei in

*) Ein auffallendes Beispiel dieser Art ist die Blaufärbung von Seide in der farblosen Lösung des essigsauren Cyanin's. Die Farbe zeigt, dass das Cyanin frei und nicht chemisch gebunden in der Faser enthalten ist.

der Luft nicht heftiger als der ihm analoge Jodstickstoff (Abel). Dieser Einfluss eines festen Hindernisses kommt wahrscheinlich dadurch zu Stande, dass die mit grosser Geschwindigkeit forteilenden Gastheilchen zurückgeworfen werden und daher ihre Bewegung auf die rückwärts befindlichen, noch nicht explodirten Theilchen übertragen. Dem entsprechend explodiren viele Stoffe wohl in Luft, nicht aber im leeren Raume, auch solche nicht, welche zur Explosion keines zugeführten Sauerstoffes bedürfen.

§ 199.

Die Beständigkeit der explosiven Verbindungen ist eine ganz ausserordentlich verschiedene. Während Chlor- oder Jodstickstoff durch die leise Berührung mit einer Federfahne zur Explosion gebracht werden, erfordern andere Stoffe, z. B. Glycerinnitrat oder Pikrinsäure und ihre Salze, schon recht kräftige Hammerschläge auf harter Unterlage, damit sie verpuffen. Diese verschiedene Explosionsfähigkeit wird bedingt durch die Natur, Zahl und Verkettung der in der Verbindung enthaltenen Atome. Die Gesetze ihrer Abhängigkeit von diesen ursächlichen Momenten sind aber noch wenig erforscht.

Für die Verbindungen, welche nur eine geringe Anzahl von Atomen weniger Elemente enthalten, wie z. B. Chlorstickstoff, Schwefelstickstoff u. s. w., ist wesentlich die Natur der Atome, und zwar namentlich die Stärke ihrer Affinitäten entscheidend. Doch ist die Sache nicht so einfach, dass man unbedingt behaupten könnte, die durch die schwächere Affinität zusammengehaltene Verbindung müsse stets die leichter zerfallende sein. Da die Leichtigkeit des Zerfalles nicht allein von der Stärke der in der Verbindung zur Wirksamkeit gelangten, sondern auch von der Intensität der unbefriedigten Affinitäten abhängt, so wird der Zerfall um so leichter stattfinden, je grösser diese und je kleiner jene sind. Es ist also die Differenz beider einander entgegenwirkenden Kräfte entscheidend. Ausser von der Natur der Bestandtheile hängt aber ohne Zweifel die Explosionsfähigkeit einer Verbindung auch von der Stellung und Bewegung der in ihr enthaltenen Atome ab.

In den complicirter zusammengesetzten Verbindungen, wie den organischen Nitraten und Nitroverbindungen, ist besonders die Zahl der Atome und ihre Verkettung von Einfluss auf die Explosivität. Diese ist in der Regel um so grösser, je näher der Sauerstoffgehalt der Verbindung derjenigen Menge kommt, welche zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes

erfordert wird. Dieser Anforderung entspricht z. B. sehr nahe das Trinitrat des Glycerins (sogenanntes Nitroglycerin), $C_3H_5(NO_3)_3$, bei dessen Verpuffung, wenn sie nach der Gleichung

$$2\,(C_3H_5N_3O_9) = 6\,CO_2 + 5\,H_2O + 3\,N_2 + O$$

erfolgt, sogar noch ein Atom Sauerstoff übrig bleibt. Abkömmlinge des Glycerins, welche weniger als $3\,(NO_3)$ enthalten, sind viel weniger explosiv als das Trinitrat. Vermischt man letzteres mit einem Nitrat der Cellulose (Collodiumwolle), welches einen Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, so wird die Explosion noch heftiger. Pikrinsäure oder Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ ist ziemlich explosiv, die weniger Sauerstoff enthaltenden Dinitrophenole, $C_6H_3(NO_2)_2OH$, sind es kaum und die Mononitrophenole, $C_6H_4NO_2OH$, gar nicht. Andererseits kann aber auch ein zu grosser Ueberschuss von an Stickstoff gebundenem Sauerstoff die Explosivität herabmindern, wenn dagegen die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zurücktreten. Nitroform, $HC(NO_2)_3$, ist explosiv, Nitrokohlenstoff, $C(NO_2)_4$, nicht.

Die Explosivität der Nitro- und verwandter organischer Verbindungen pflegt gesteigert zu werden, wenn in denselben ein Theil des Wasserstoffes durch Metalle ersetzt wird. So ist z. B. die Explosivität des pikrinsauren Kali's, $C_6H_2(NO_2)_3OK$, viel grösser als die der freien Säure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ausserordentlich explosiv sind ferner die sogenannten knallsauren Salze, Knallsilber, Knallquecksilber und zahlreiche andere Salze der im isolirten Zustande nicht bekannten Knallsäure. Nach vielem Streite über die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Stoffe, pflegt man in denselben jetzt das Metall in unmittelbarer Verbindung mit dem Kohlenstoffe anzunehmen, z. B.:

$$O_2N\text{-}CHg\text{-}CN\ ; \quad O_2N\text{-}CAg_2\text{-}CN\ ; \quad O_2N\text{-}CAgK\text{-}CN\ .$$

(Knallquecksilber) (Knallsilber) (Knallsilberkalium).

Drücken diese und analoge Formeln wirklich die Atomverkettung dieser Verbindungen aus, so dürfen wir schliessen, dass die Verbindung der Metalle mit dem Kohlenstoffe in ihnen eine sehr lockere ist.

§ 200.

Die Explosivität der in die Elemente zerfallenden Verbindungen liefert uns einen sehr willkommenen Beweis für die Richtigkeit der **Avogadro**'schen Lehre, dass die Molekeln vieler Elemente aus mehren Atomen bestehen. Ebenso spricht die Existenz der im vorigen Paragraphen besprochenen, Sauerstoff neben brennbaren Ele-

enten enthaltenden Verbindungen für die Richtigkeit der Atomverkettungslehre. Wären die Atome nicht kettenartig eins mit dem anderen verbunden, sondern jedes mit der Gesammtheit der anderen, so würde ein solcher Gleichgewichtszustand, wie er in den explosiven Verbindungen besteht, nicht möglich sein. Das pikrinsaure Kali z. B., $C_6H_2N_3O_7K$, wäre sicher nicht explosiv, wenn der in ihm enthaltene Sauerstoff unmittelbar mit dem Kohlenstoffe verbunden wäre; es besitzt diese Eigenschaft, weil von den 7 Sauerstoffatomen 6 nur mit Stickstoff verbunden sind und bei der Explosion ganz oder grossen Theils an den Kohlenstoff und Wasserstoff übergehen können.

Da die Explosion durch die Affinität der nicht unmittelbar mit einander verbundenen Atome bewirkt wird, so erscheint die Zersetzung durch mechanische Erschütterung sehr nahe verwandt mit der Zersetzung durch die Affinität anderer, nicht in der Verbindung enthaltener Atome, auf welcher ja auch in der That die Explosion explosiver Gemische, wie z. B. des Schiesspulvers, beruht, die von der einheitlicher explosiver Verbindungen kaum zu unterscheiden ist.

XII. Die Wärme als Ursache und Folge des chemischen Umsatzes.

§ 201.

Die Gleichgewichtslage der Atome in den Verbindungen ist keine Ruhelage, sondern ein Zustand stationärer Bewegungen. Allerdings ist die in Form von Wärme in den Körpern enthaltene Bewegung zum grossen Theile eine Bewegung der Molekeln; aber wenn es schon theoretisch unwahrscheinlich ist, dass bei deren jedenfalls äusserst lebhaften Bewegungen nicht auch die Atome sich gegen einander und gegen den Schwerpunkt der ganzen Molekel verschieben und bewegen sollten, so hat sich zu dem in allen Fällen, in welchen die Intensität der Molekularbewegung gemessen werden kann, ergeben, dass dieselbe nicht die ganze der in dem Stoffe enthaltenen Wärmebewegung darstellt, folglich ein Theil der letzteren Atombewegung sein muss. Dieser Nachweis ist besonders für die Gase geführt worden.*)

Wenn sich demnach die Atome innerhalb der Molekel bewegen, so ist ersichtlich, dass sie, bei fort und fort gesteigerter Bewegung, zuletzt sich soweit von einander entfernen werden, dass sie den nur auf sehr geringe Abstände wirksamen Affinitätskräften enteilen und nicht mehr in deren Wirkungssphäre zurückkehren. Diese theoretische Betrachtung wird durch die Thatsache bestätigt, dass, soweit unsere Beobachtung reicht, der weitaus grösste Theil der chemischen Verbindungen durch hinreichend hohe Hitzegrade zerlegt werden kann, was wahrscheinlich ganz allgemein von allen gilt.

---

*) Clausius, Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, Pogg. Ann. 1857, **100**, 355 u. 377; Ges. Abh., 1. Aufl., S. 235.

Diese Wirkung der Wärme, in welcher die wechselseitige Anziehung der Atome lediglich durch die gesteigerte Wärmebewegung überwunden wird, scheint rein nur da vorzukommen, wo die Verbindung durch hohe Hitzegrade in Atome aufgelöset wird. In den meisten zu unserer Kenntniss kommenden Fällen wird die Wirkung der Wärme von Wirkungen der Affinitäten begleitet und nicht selten unterstützt, wodurch die Erscheinung verwickelt und ihre richtige Deutung erschwert wird.

Wenn z. B. Kupferchlorid durch die Wärme zu Chlorür reducirt wird, so bleibt es fraglich, ob das eine einfache Wirkung der Wärme oder zugleich der Affinitäten ist; denn die Reaction: $Cl{-}Cu{-}Cl + Cl{-}Cu{-}Cl = Cl{-}Cu{-}Cu{-}Cl + Cl{-}Cl$ kann eintreten, wenn die Affinität von *Cl* zu *Cl* im Vereine mit der von *Cu* zu *Cu* im Stande ist, die Anziehung zu überwinden, welche die beiden *Cu*-atome auf die austretenden beiden *Cl* ausüben. Darnach wäre also die Reaction auch als eine reine Wirkung der Affinität zu denken. Andererseits lässt sich aber auch die ganz entgegengesetzte Ansicht vertreten, dass das eine Chloratom nur durch die Wirkung der Wärme abgespalten werde, und dass erst nachträglich die isolirten Atome und ebenso die frei gewordenen Affinitäten der Kupferatome sich verbinden. Welche von beiden Anschauungen die richtige sei, ist schwer zu entscheiden; wahrscheinlich wird in manchen Fällen die eine, in anderen die andere dem wirklichen Sachverhalt entsprechen.

§ 202.

Die einfachsten Fälle der Wärmewirkung sind ohne Zweifel die, in welchen mit dem Aufhören der Ursache auch die Wirkung erlischt, so dass die Stoffe in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Vorgänge dieser Art, mögen sie nun durch Wärme oder irgend welche andere Ursachen entstehen, hat H. Sainte-Claire Deville*) (wie schon § 33 erwähnt wurde) mit dem Namen der Dissociation belegt. Ihre Untersuchung ist von Jahr zu Jahr für die chemische Mechanik von stets

*) Die verschiedenen Erscheinungen der Dissociation sind seit 1857, besonders von H. Sainte-Claire Deville, später auch von verschiedenen anderen Forschern untersucht worden, so dass bereits eine umfangreiche Literatur dieses Gegenstandes entstanden ist. Hier sei besonders auf Deville's Leçons sur la dissociation, professées devant la société chimique en 1864, Paris 1866, und auf die Zusammenstellung in A. Naumann's Thermochemie, Braunschweig 1882, verwiesen.

grösserer Bedeutung geworden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sowohl starre wie tropfbare und gasförmige Verbindungen der Dissociation fähig sind, jedoch in der Regel nur dann, wenn wenigstens einer der durch dieselbe entstehenden Stoffe flüssig, sei es gasig oder tropfbar, ist. Da nun bei hinreichend hohen Temperaturen wahrscheinlich alle Elemente schmelzbar und vielleicht sogar flüchtig sind, so ist die Möglichkeit der Dissociation jeglicher ihrer Verbindungen gegeben; aber in Wirklichkeit ist nur eine begrenzte Anzahl derselben fähig, weil viele sich nicht wieder bilden, sobald sie einmal zersetzt sind. Die dissociationsfähigen Verbindungen stehen demnach im geraden Gegensatze zu den im vorigen Abschnitte besprochenen, labile Gleichgewichtszustände der Atome darstellenden Stoffen. Doch ist dieser Gegensatz kein ganz unbedingter, weil unter Umständen auch dissociirte Verbindungen verhindert sein können, sich neu zu bilden.

Die Erscheinung der Dissociation ist qualitativ und auch quantitativ erforscht worden. Die qualitative Untersuchung ergab, fast wider Erwarten, dass eine ansehnliche Zahl der aus den Elementen unmittelbar oder aus Vereinigungen derselben entstehenden Verbindungen, und unter diesen viele sonst sehr beständige, der Dissociation fähig sind. Zum Nachweise derselben waren oft ganz besondere Kunstgriffe erforderlich, die besonders Deville scharfsinnig erfand und geschickt anwandte. Da die dissociirten Stoffe sich bei niedrigerer Temperatur wieder vereinen, so musste ihr Dasein entweder während der Dissociation, also meist in sehr hoher Temperatur, beobachtet oder ihre Wiedervereinigung verhindert werden. Letzteres geschah entweder durch sehr rasche Abkühlung unter die niedrigste Temperatur, bei welcher die Vereinigung noch stattfindet, oder durch Absonderung eines der Bestandtheile aus dem Gemische durch Diffusion in ein indifferentes Medium oder ähnliche Hülfsmittel. Es hat sich gezeigt, dass fast alle einfacheren anorganischen Verbindungen, welche flüchtige Elemente enthalten, der Dissociation fähig sind, z. B. H_2O, CO_2, CO, SO_2, HCl, NH_3 und viele andere, wie die Ammoniaksalze, manche Carbonate u. s. w.

§ 203.

Quantitativ ist die Erscheinung der Dissociation bis jetzt nur an einer geringeren Zahl von Beispielen untersucht worden, weil sich in vielen Fällen, besonders den erst bei sehr hoher Temperatur eintretenden, der experimentellen Forschung schwer zu überwindende Hindernisse in den Weg stellten. Genau erforscht wurden

bisher nur solche Fälle, in welchen bei mässig hoher Temperatur gasförmige Produkte entstehen. Die Quantität derselben wurde, wo die ursprüngliche Verbindung nicht gasförmig ist, unmittelbar gemessen oder ihr Druck bestimmt; dagegen mit Hülfe der Avogadro'schen Regel ermittelt, wo sich eine gasförmige Substanz zu ebenfalls gasförmigen Produkten dissociirte. Die Anwendbarkeit dieser Regel beruht darauf, dass, wenn beim Zerfalle eines Gases die Zahl seiner Molekeln sich ändert, proportional derselben auch das Volumen oder der Druck, und ihr umgekehrt proportional die Dichte geändert wird, so dass aus diesen die relative Zahl der dissociirten Molekeln sich einfach berechnen lässt.

Zerfällt zum Beispiel die Molekel $\mathfrak{M}$ eines Gases von der Dichte D in zwei Theile:

$$\mathfrak{M} = m + m_1 ,$$

so wird bei gleichem Drucke das Volumen verdoppelt, die mittlere Dichte also halbirt. Wird aber von einem Raumtheile nur der Bruchtheil x dissociirt, so werden aus N Molekeln jetzt:

$$N\mathfrak{M} = N(1-x)\,\mathfrak{M} + Nxm + Nxm_1 ,$$

im ganzen also $N(1+x)$ Molekeln. Demnach wächst das Volumen auch im Verhältnisse von

$$1 : (1+x) ,$$

so dass die relative Zunahme des Volumens unmittelbar den Bruchtheil der Molekeln angiebt, welche dissociirt sind. Zerfällt die Molekel nicht in zwei, sondern in n Theile, so erhalten wir in gleicher Weise eine Zunahme des Volumens im Verhältnisse von

$$1 : (1 + (n-1)\,x)$$

woraus x ebenfalls leicht zu berechnen ist.

Da die Dichtigkeiten dem Volumen umgekehrt proportional sind, so haben wir

$$D : D' = (1 + (n-1)\,x) : 1$$

$$x = \frac{D - D'}{(n-1)\,D'}$$

oder für $n = 2$:

$$x = \frac{D - D'}{D'}$$

Wir haben also nur die Differenz der ursprünglichen und der durch Dissociation verminderten Dichte durch letztere zu dividiren, um den dissociirten Bruchtheil des Gases zu erhalten. Wo die ursprüngliche Dichte D nicht experimentell bestimmbar ist, kann

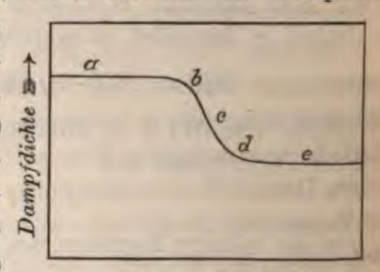
man sie nach **Avogadro's** Regel aus dem hypothetischen Molekulargewichte nach der Formel

$$D = \frac{\mathfrak{M}}{28,87}$$

berechnen.*) Die Richtigkeit der ganzen Rechnung steht und fällt mit der Geltung der Hypothese **Avogadro's**.

§ 204.

Die nach dieser Methode untersuchten Dissociationserscheinungen**) ergeben übereinstimmend, dass die Dichte des dissociationsfähigen Gases oder Dampfes unterhalb einer gewissen Temperatur sich gleich bleibt, dann mit steigender Temperatur erst langsam, dann rascher und rascher, später wieder immer langsamer abnimmt, bis sie oberhalb einer bestimmten Temperatur wieder constant bleibt. Stellt man die Dichte eines solchen Dampfes als die Ordinate einer Curve dar, deren Abscisse die Temperatur bildet, so erhält man eine Linie, die zunächst (bei a) gerade ist und der Abscissenaxe parallel verläuft, dann in eine Curve übergeht, die der Abscissenaxe sich nähert, indem sie ihr erst (bei b) ihre concave, dann nach einem Wendepunkte (c) ihre convexe Seite (bei d) zukehrt, um schliesslich in eine zweite der Abscissenaxe parallele Gerade (e) überzugehen.



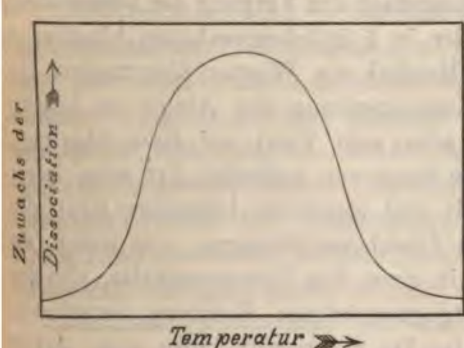
Eine solche Curve giebt z. B. die Dichte des Bromwasserstoff-Amylen's, wenn sie als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt wird. Die Dampfdichte ist constant 5,2 bis gegen 180° C, die Curve also bis dahin der Axe parallel, dann fällt sie mehr und mehr, erhält, soweit die unvollständigen Beobachtungen dies zu bestimmen erlauben, bei etwa 240° C einen Wendepunkt und wird bei 360° mit dem Werthe 2,6 wieder der Abscissenaxe parallel. Die Dichte 5,2 entspricht dem Molekulargewichte $C_5H_{11}Br$, die halb so grosse 2,6 der vollständigen Dissociation zu $C_5H_{10} + HBr$. Aehnlich verhalten sich viele andere Substanzen; doch hat man für manche nur einen Theil der Curve experimentell bestimmen können.

Aus dem angegebenen Verlaufe der Curve folgt, dass die Dissociation ganz allmählich beginnt, mit steigender Temperatur

*) S. § 16.

**) Vergl. a. §§ 30 bis 33, sowie § 18.

rst langsam, dann immer rascher bis zu einem gewissen Punkte, von diesem aber wieder langsamer zunimmt, bis sie ganz allmählich vollständig geworden. Der durch eine bestimmte Temperaturerhöhung (z. B. um 1 °C) erzeugte Zuwachs der Dissociation wird also mit steigender Temperatur grösser und grösser, erreicht ein Maximum, um dann wieder allmählich abzunehmen, erst langsam und dann rascher und zwar so, dass die Curve, welche diesen Zuwachs als Function der Temperatur darstellt, zu beiden Seiten des Maximums symmetrisch verläuft, wie nebenstehendes Schema andeutet. Zur Erläuterung möge nachstehendes Zahlenbeispiel der Untersalpetersäure hier Platz finden*), deren Molekulargewicht bei niederer Temperatur durch N_2O_4, bei höherer aber durch NO_2 dargestellt wird. Für ersteren Werth berechnet sich die Dichte zu *3,18*, für letzteren zu *1,59*. Beide Zustände unterscheiden sich äusserlich dadurch, dass der nicht dissociirte Dampf farblos, der völlig dissociirte dunkelroth ist, so dass der Verlauf der Dissociation sich auch äusserlich leicht wahrnehmen lässt. Die Zahlen der Tafel sind aus den Ueberschriften ohne weiteres verständlich. Die in der vierten Spalte verzeichneten Werthe des mittleren Zuwachses der Dissociation für 1 ° C sind aus der Division der Differenzen der dritten Spalte durch die der ersten erhalten.



Temp. °C.	Dichte D'	Zersetzung in % 100 x	Mittlerer Zuwachs für 1° C.
26,7	2,65	19,96 %	0,65 %
35,4	2,53	25,65	0,81
39,8	2,46	29,23	1,10
49,6	2,27	40,04	1,21
60,2	2,08	52,84	1,30
70,0	1,92	65,57	1,04
80,6	1,80	76,61	0,88
90,0	1,72	84,83	0,44
100,1	1,68	89,23	0,31
111,3	1,65	92,67	0,35
121,5	1,62	96,23	0,18
135,0	1,60	98,69	—
154,0	1,58	100	—
183,2	1,57	100	

*) Entnommen aus A. Naumann's Thermochemie, Ausg. v. 1882, S. 117.

Sie zeigen deutlich das erst langsame, dann rasche und wieder langsame Anwachsen der Dissociation. Der erste Beginn derselben lässt sich nicht beobachten, weil sich der Dampf zur Flüssigkeit verdichtet, wohl aber das Ende, wo gegen 140°C der vollständige Zerfall erreicht wird.

§ 205.

Untersuchen wir jetzt theoretisch den Vorgang der Dissociation, so ergiebt sich auf Grund der in § 201 besprochenen kinetischen Anschauung, dass die der Molekel als Wärme übertragene Bewegung nur dadurch den Zusammenhang der Atome zu lockern vermag, dass sie sich ganz oder zum Theil auf diese überträgt. Ihre Wirkung auf die Atome kann von zweierlei Art sein, indem entweder die Geschwindigkeit und somit die lebendige Kraft der Atome vergrössert, oder die Gleichgewichtslagen, um welche sie ihre Bewegungen ausführen, in einer dem Zusammenhalte, also der Wirkung der Affinität, entgegengesetzten Richtung verschoben, und damit die Disgregation*) vergrössert, also eine Arbeit geleistet wird. Wahrscheinlich finden stets beide Wirkungen zugleich statt. Je stärker die Affinitäten sind, welche die Atome zusammenhalten, desto weiter muss die Disgregation getrieben und die lebendige Kraft der Atombewegungen gesteigert werden, bevor die Molekel sich in isolirte Atome auflöst. Die bis zum Eintritt der Dissociation den Molekeln mitzutheilende Energie ist demnach ein Maass für die Stärke der Affinitäten, ebenso wie die lebendige Kraft, welche man einem schweren Körper mittheilen müsste, damit er von der Erde forteilend sich der Anziehung derselben entzöge, ein Maass für die Kraft der Schwere sein würde. In der That finden wir, dass diejenigen Verbindungen, welche wir auch aus anderen Gründen als durch die stärksten Affinitäten zusammengehalten ansehen, erst bei den höchsten Temperaturen dissociirt werden.

Es ergiebt sich, dass der Dissociationstemperatur und der bis zur Erreichung derselben den Verbindungen zuzuführenden Wärme eine grosse theoretische Wichtigkeit zukommt, welche ihre genaue Bestimmung wünschenswerth macht. Da aber die Dissociation innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen stattfindet, so fragt es sich, welcher Wärmegrad denn derjenige ist, bei welchem die Atomenergie gerade genügt, die Affinitätskräfte zu überwinden.

---

*) S. § 40.

Da ohne Zweifel alle Theilchen der unzersetzten Verbindung unter sich vollkommen gleich sind, die Temperatur, bei welcher sie zerfallen, also auch für alle dieselbe sein muss, so könnte man bei oberflächlicher Ueberlegung zu der Ansicht geführt werden, es müsse der Zerfall und die durch ihn bewirkte Aenderung der Dichte plötzlich eintreten, sobald die bestimmte für alle Theilchen gleiche Zersetzungstemperatur erreicht sei. Dies aber würde ein irriger Schluss sein; denn es lehrt die gegenwärtig geltende Theorie des Gaszustandes, die Theorie der molekularen Stösse, dass in einem Gase oder Dampfe nicht alle Theilchen gleichzeitig dieselbe Temperatur haben können, vielmehr die beobachtete Temperatur eines Gases oder Dampfes nur der Mittelwerth aus den verschiedenen Temperaturen seiner Theilchen ist. Von dieser Mitteltemperatur können die Temperaturen der einzelnen Theilchen erheblich weit abweichen; doch lehrt die Theorie, dass geringe Abweichungen häufiger, grosse seltener vorkommen müssen, so dass eine bestimmte Temperatur bei um so weniger Theilchen vorkommt, je weiter sie von der Mitteltemperatur, sei es nach oben oder nach unten, abweicht. Hieraus folgt, dass in dem Dampfe einer Verbindung, welche bei einer bestimmten Temperatur zerfällt, schon eine gewisse Anzahl von Theilchen diese Zersetzungstemperatur erreichen und folglich zerfallen wird, bevor die Mitteltemperatur des Dampfes, welche das Thermometer angiebt, jener Zersetzungstemperatur gleichkommt. Die Anzahl der zersetzten Theilchen wird um so rascher zunehmen, je mehr sich die Mitteltemperatur der Zersetzungstemperatur nähert. Hat sie diese erreicht, so wird immer noch ein erheblicher Theil der Molekeln niedrigere Temperaturen besitzen und daher nicht zerfallen sein. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur muss aber dieser nicht zersetzte Theil abnehmen und zwar erst rasch, dann langsamer und langsamer, bis er endlich ganz verschwindet, nachdem auch das niedrigst temperirte Theilchen die Zersetzungstemperatur erreicht hat, ganz so, wie es die in § 204 gegebenen Curven darstellen.

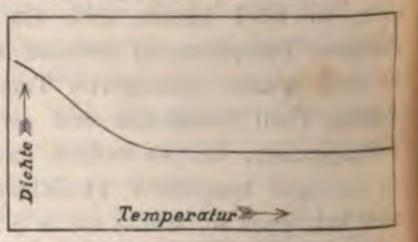
Aus dieser Ueberlegung folgt, dass die Zersetzungstemperatur mit derjenigen Mitteltemperatur des Gases identisch ist, bei welcher die Zunahme der Dissociation ihr Maximum erreicht, und dies ist dieselbe, bei welcher die Curve der Dichte den Wendepunkt durchläuft. Da gleich grosse Abweichungen von der Mitteltemperatur nach oben wie nach unten gleich häufig, also ebenso viel Theilchen heisser als kälter wie diese sind, so folgt, dass, wenn die Mitteltemperatur der Zersetzungs-

temperatur gleich wird, gerade die Hälfte der Theilchen dissociirt ist. In der That zeigen die Beobachtungen, dass der Wendepunkt der Dichtigkeitscurve, welchem die stärkste Zunahme der Dissociation entspricht, mit einer Zersetzung von 50 % der Verbindung nahe zusammenfällt. In dem oben angeführten Beispiele der Untersalpetersäure treffen beide auf eine Temperatur von ungefähr 60° C.

§ 206.

Die Anwendung der Avogadro'schen Regel zum Studium der Dissociationserscheinungen gasförmiger Stoffe setzt voraus, dass sowohl das Molekulargewicht der ursprünglichen Substanz wie das ihrer Zersetzungsprodukte bekannt sei. Beide experimentell zu bestimmen, gelingt aber nur da, wo die in der ersten Figur des § 204 dargestellte Dichtigkeitscurve ihrem ganzen Verlaufe nach bekannt ist. Der vollständigen Bestimmung derselben stellen sich aber oft unüberwindliche Hindernisse entgegen; sei es, dass die Substanz sich bei niederer Temperatur zur Flüssigkeit verdichtet, oder bei höherer über die Dissociation zu kleineren Molekeln hinaus weitergehende Zersetzung erleidet. Ist jedoch der grössere Theil der Curve bekannt und zeigt in diesem die beschriebene Form, so besteht kaum ein Zweifel darüber, dass eine Dissociationserscheinung vorliegt. In anderen Fällen bleibt dies fraglich.

Vergleicht man z. B. den Verlauf der in § 204 dargestellten Curve mit der, welche die Dichte des Essigsäuredampfes verglichen mit Luft als Funktion der Temperatur darstellt (vergl. § 28), so findet man einen nicht unerheblichen Unterschied. Die Curven, welche die Dichte der Dämpfe darstellen, auf welche, wie oben (§ 29) besprochen, erst oberhalb gewisser Grenzen von Druck und Temperatur Avogadro's Regel anwendbar wird, entsprechen nur der zweiten Hälfte



jener ersten Curve; sie kehren der die Temperatur darstellenden Abscissenaxe eine convexe Seite zu, um schliesslich in eine der Axe parallele Gerade auszulaufen. Einige Beobachtungen deuten darauf hin, dass sie vielleicht einen Wendepunkt haben*); doch fehlt fast das ganze oberhalb desselben gelegene Stück, namentlich

*) Vergl. über diese Frage auch P. Schoop, Tübinger Inaug.-Diss. 1880; *Wied. Ann.* 1881, **12**, 571.

ler obere horizontale Theil gänzlich. Man kann dies mit Horstnann*) so deuten, dass diese Form der Curve diejenigen Stoffe harakterisire, welche nicht eigentlich dissociirt werden, sondern ıur in Folge des allmählichen und unregelmässigen Ueberganges ıus dem tropfbaren in den gasförmigen Zustand innerhalb gewisser Temperaturen mehr als die normale Anzahl von Theilchen im Raume nthalten und in Folge dessen eine vergrösserte Dichtigkeit zeigen. Andererseits ist aber auch die Annahme Naumann's**) zulässig, lass eine wirkliche Dissociation vorliege, deren erster Theil sich lurch Verdichtung der Substanz zur Flüssigkeit der Beobachtung ntziehe.

Besteht der Dampf der Essigsäure dicht über ihrem Siedpunkte (119° C) aus einem Gemische von Molekeln $C_4H_8O_4$ $(D = 4{,}16)$ und $C_2H_4O_2$ $(D = 2{,}08)$, so ist der aus der siedenden Flüssigkeit entwickelte Dampf schon zu einem Drittel dissociirt; denn nach Beobachtungen von Cahours***) ist bei 125° C:

$$D' = 3{,}20\ ,\ x = \frac{4{,}16 - 3{,}20}{3{,}20} = 0{,}30$$

und bei 150° C:

$$D' = 2{,}75\ ,\ x = \frac{4{,}16 - 2{,}75}{2{,}75} = 0{,}51$$

Nahe an 150° C müsste also der Wendepunkt der Curve liegen, wofür auch die allerdings nicht hinreichend genauen Beobachtungen zu sprechen scheinen.

§ 207.

Von einer verhältnissmässig nicht sehr grossen Anzahl von Verbindungen ist es ziemlich unzweifelhaft, dass ihre Dissociation in der Loslösung bestimmter Bindungen beruht, welche bei der Abkühlung sich wieder vereinen. So wird z. B. die Dissociation der Untersalpetersäure wahrscheinlich entweder durch das Schema

$$O_2\equiv N-N\equiv O_2 = O_2\equiv N-\cdot + \cdot-N\equiv O_2$$

oder durch

$$O=N-O-O-N=O = O=N-O-\cdot + \cdot-O-N=O$$

dargestellt. Da das Stickstoffatom, mag man es drei- oder fünfwerthig nehmem, jedenfalls eine ungerade, die beiden Sauerstoffatome aber eine gerade Anzahl von Affinitätseinheiten besitzen, so muss

*) Lieb. Ann. 1868, **6**. Suppl., 51.

) Lieb. Ann. 1870, **155, 325.

***) S. die Zahlen bei Naumann, Thermochemie, 1882, S. 155.

in der durch Dissociation entstandenen Molekel NO_2 mindestens eine Affinität ungesättigt bleiben, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach die, welche die Wiedervereinigung zu N_2O_4 bewirkt. Es ist aber zweifelhaft, ob dieses Verhalten die Regel bildet, oder ob nicht vielmehr in vielen Fällen die Atome der dissociirten Theilchen ihre Affinität anderweit sättigen. Insbesondere fragt es sich, ob die durch Dissociation in ihre Elemente zerfallenden Verbindungen sich in isolirte Atome auflösen, oder die Elementaratome sich zu Molekeln vereinigen.

Nach Mitscherlich's*) durch Victor und Carl Meyer**) bestätigter Beobachtung giebt Zinnober schon bei 669° C einen Dampf, dessen Dichte (gef. 5,39 , ber. 5,34) nur zwei Drittel des für das Molekulargewicht $HgS = 231,8$ berechneten Werthes (8,01) beträgt. Derselbe zerfällt also nach der Gleichung:

$$2\,HgS = Hg + Hg + S_2$$

Der Zerfall liefert also Schwefelmolekeln und nicht isolirte Atome.

Diese Frage wäre auch in vielen anderen Fällen experimentell zu entscheiden, wenn nicht die Dissociation gewöhnlich erst bei hohen Wärmegraden einträte, welche genaue Messungen der Dichte nicht zulassen. Ob z. B. die von Deville nachgewiesene Dissociation des Chlorwasserstoffes durch die Gleichung

$$HCl = H + Cl$$

oder durch

$$HCl + HCl = HH + ClCl$$

dargestellt werde, liesse sich aus der Dichtigkeit des Dissociationsproduktes ohne weiteres entnehmen; denn dieses würde im ersten Falle nur die halbe, im zweiten dieselbe Dichte besitzen wie der unzersetzte Chlorwasserstoff. Man hätte also nur die Dichte des dissociirten Gases mit der für die gleiche Temperatur berechneten des unzersetzten Chlorwasserstoffes zu vergleichen, und würde in einer etwaigen Verminderung der Dichte den Beweis haben, dass wenigstens ein Theil des Gases zu isolirten Atomen zerfallen sei, deren relative Menge sich dann nach dem oben angegebenen Verfahren berechnen liesse.

So einfach würde sich die Sache allerdings nur für diejenigen Verbindungen gestalten, welche aus den Elementen ohne Contraction

---

*) Pogg. Ann., 1833, **29**, 225.
) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12, 1118.

sich bilden. Für andere ist die Sache etwas verwickelter. Um z. B. zu entscheiden, ob das Wasser zu Atomen oder Molekeln seiner Elemente zerfalle:

$$H_2O = H + H + O \text{ oder } 2H_2O = H_2 + H_2 + O_2 ,$$

müsste die Dissociation so weit getrieben werden, dass die Dichte des Gemisches kleiner würde als die mittlere von 2 Vol. H_2 und 1 Vol. O_2; denn, verglichen mit Luft von gleicher Temperatur, ist die Dichte des Wasserdampfes

$$0{,}62207 ;$$

die seiner in Atome aufgelösten Bestandtheile würde

$$0{,}20736$$

sein; dagegen $0{,}41472$,

wenn dieselben sich zu Molekeln der Elemente vereinigten. Würde nun eine zwischen $0{,}62$ und $0{,}41$ liegende Dichte beobachtet, so könnte man ebensowohl annehmen, sie gehöre einem Gemische

$$(1-x)\, H_2O + x\, H_2 + \tfrac{1}{2}\, x\, O_2 ,$$

wie einem solchen aus

$$(1-\tfrac{1}{2}\, x)\, H_2O + \tfrac{1}{2}\, x\, H + \tfrac{1}{4}\, x\, O$$

an; denn in beiden Fällen würde sich 1 Vol. auf $(1 + \frac{1}{2}\, x)$ Vol. ausdehnen. Sobald aber die Dichtigkeit unter $0{,}414$ sänke, bliebe nur die Erklärung durch den Zerfall zu isolirten Atomen übrig.

§ 208.

In Ermangelung von Dichtemessungen der dissociirten Dämpfe der Verbindungen finden wir aber geeignete Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage in dem Verhalten der Elemente selbst. Schon oben in § 18 wurde angegeben, dass auch die Molekeln der Elemente der Dissociation fähig sind. Das Quecksilber, Kadmium und wahrscheinlich auch das Zink zerfallen beim Verdampfen sofort zu Atomen; andere bilden, zunächst wenigstens, Molekeln; der Schwefel erst sechsatomige und über 600° C zweiatomige.

Victor Meyer*) hat im Vereine mit C. Meyer und H. Züblin gezeigt, dass die Dichte von Chlor, Brom und Jod oberhalb 600° C unter die den Molekulargewichten Cl_2, Br_2 und J_2 entsprechenden Werthe sinkt. Diese Wahrnehmung wurde von J. M. Crafts und F. Meier**) bestätigt; und wenn auch die von ihnen ausgeführten

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 1426; 1880, **13**, 394 bis 408, 1010, 1103, 1721, 2019; 1881, **14**, 1453.

) Compt. rend. 1880, **90, 183, 309, 606, 690; 1881, **92**, 39; Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 851.

Messungen eine geringere Abnahme der Dichte mit steigender Temperatur ergaben, so stimmen die verschiedenen Beobachtungen doch darin überein, dass selbst bei den höchsten Temperaturen, bei welchen noch Bestimmungen gemacht werden konnten, die Zersetzung zu einatomigen Molekeln beim Drucke einer Atmosphäre noch nicht ganz vollständig war. Die Mittelzahlen aus Versuchen von Crafts und F. Meier*) ergeben z. B. für das Jod nachstehende Daten:

Temp. °C	Diff. °C	Dichte D'	Diff.	% zersetzt $100x$	Mittl. Zuwachs für 100° C.
445		8,76		0	
682	237	8,58	0,18	2,1	0,9 %
767	85	8,28	0,30	5,8	4,4 „
831	64	8,04	0,24	9,0	5,0 „
1043	212	7,01	1,03	25,0	7,6 „
1275	232	5,82	1,19	50,5	11,0 „
1390	115	5,27	0,55	66,2	13,6 „
1470	80	5,06	0,21	72,9	8,6 „

Die Dissociation verläuft demnach sehr langsam; die Zersetzungstemperatur ist (nach § 205) 1270° C, bei welchem Punkte in der That eine graphische Darstellung der Beobachtungen einen Wendepunkt der Dichtigkeitscurve zeigt. Da sich um diese Zersetzungstemperatur die Zuwächse der Dissociation symetrisch**) vertheilen, das Ende der letzteren also ebenso weit oberhalb liegen wird, wie der Anfang unterhalb, so folgt, dass erst bei 1800 bis 1900° C die Zerlegung vollständig wird.

Nimmt man aber eine Verminderung des Druckes zu Hülfe, so lässt sich das Ende der Dissociation früher erreichen. Wurde der Druck des Dampfes durch Verdünnung mit einem indifferenten Gase bedeutend vermindert, so konnte die Dissociation zu einatomigen Molekeln schon bei weniger hoher Temperatur vollständig bewirkt werden***).

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 869 u. 873; s. a. Al. Naumann, Thermochemie, 1882, S. 119 ff.

**) Dass der mittlere Zuwachs für 100° C in vorstehender Tafel unmittelbar oberhalb 1270° grösser erscheint als unterhalb, ist nur ein scheinbarer Widerspruch, der lediglich dadurch hervorgebracht wird, dass der mittlere Werth 11,0° einem doppelt so grossen Temperaturintervalle entspricht als der folgende von 13,6° C.

***) Compt. rend. 1881, **92**, 39.

Aus dem Umstande, dass für andere Elemente der Zerfall in isolirte Atome noch nicht nachgewiesen ist, dürfen wir indessen nicht schliessen, dass ein solcher nicht stattfinden könne. Bei den hohen Temperaturen, bei welchen Deville die Dissociation der sonst beständigsten Verbindungen beobachtete, konnten absolute Dichtigkeitsbestimmungen bis jetzt nicht ausgeführt werden. Nach Analogie der anderen oben besprochenen Elemente dürfen wir es für wahrscheinlich halten, dass bei sehr hohen Temperaturen auch Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff u. s. w. wenigstens theilweise zu Atomen dissociirt sein werden.

§ 209.

Andererseits aber sind wir auch zu dem Schlusse berechtigt, dass, wo eine Verbindung in ihre Elemente unterhalb der Temperatur, bei welcher die Molekeln der Elemente dissociirt werden, zerfällt, das Produkt der Dissociation nicht aus den isolirten Atomen, sondern nur aus den Molekeln der Elemente bestehe. Wenn z. B. nach G. Lemoine*) Jodwasserstoff schon bei 440° C theilweise zu Jod und Wasserstoff zerfällt, während die Jodmolekel erst über 600° und die des Wasserstoffes, wenn überhaupt, so jedenfalls erst bei sehr hohen Temperaturen dissociirt wird, so können wir mit Sicherheit annehmen, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffes nach dem Schema

$$HJ + HJ = HH + JJ$$

und nicht etwa nach dem andern

$$HJ = H + J$$

stattfindet. Demnach ist dieser Vorgang keine einfache Dissociation, sondern entweder eine Dissociation mit nachfolgender Wiedervereinigung:

$$HJ + HJ = H + J + H + J = HH + JJ$$

oder geradezu ein gewöhnlicher Umsatz:

$$\frac{H}{J}\Big|\frac{H}{J} = \frac{HH}{JJ},$$

welcher mit der Dissociation kaum etwas gemein hat. Bei genauerer Betrachtung findet man aber, dass ein sehr grosser Theil der gewöhnlich als Dissociation aufgefassten Erscheinungen sich auch ganz oder theilweise als Umsetzungen auffassen lässt. Wenn

*) Ann. chim. phys. [5] 1877, **12**, 145.

z. B. das in § 33 erwähnte, von Würtz untersuchte Amyljodid zu Amylen und Jodwasserstoff, oder der ihm entsprechende tertiäre Alkohol, das Amylenhydrat, zu Amylen und Wasser zerfällt:

$$C_5H_{11}J = C_5H_{10} + HJ$$
$$C_5H_{11}OH = C_5H_{10} + HOH \ ,$$

so lösen sich die Atome H und J oder H und OH von Kohlenstoffatomen los, um sich mit einander zu vereinigen, während wahrscheinlich die beiden C-atome sich gegenseitig doppelt binden. Es findet also auch hier eine Umsetzung statt, und es kann sich immer fragen, ob erst Dissociation und dann Wiedervereinigung eintritt, oder sofort der Umsatz als Folge der Anziehung der Atome. Es wird vielleicht niemals gelingen, beide Vorgänge, die Dissociation im engeren Sinne, und die ihr ähnliche Umsetzung völlig von einander zu sondern, und zu ermitteln, in welchen Fällen die eine, in welchen die andere stattfindet. Wahrscheinlich ist dies schon darum nicht möglich, weil meistens beide neben einander vorkommen; sei es, dass durch die Wirkung der Wärme völlige Dissociation und dann Verbindung eintritt, oder dass erst die Wärme den Zusammenhang der Molekel lockert und dadurch den Affinitäten die Möglichkeit liefert, die Umsetzung zu bewirken. Wollte man aber die Bezeichnung der Dissociation auf den reinen Zerfall beschränken, so würden die meisten der Erscheinungen nicht unter diesen Begriff fallen, welche man jetzt als Dissociationen bezeichnet.

§ 210.

Aus reiner Dissociation mit erst bei der Abkühlung nachfolgendem Umsatze erklärt sich wahrscheinlich die lange räthselhaft gebliebene Erscheinung, dass manche bei mässiger Hitze zerfallende Verbindungen sich wieder bilden, wenn man die Produkte der Dissociation sehr stark erhitzt und darauf rasch abkühlt. Das Cyanammonium z. B. giebt nach Deville und Troost*) einen Dampf, welcher schon bei 100° C die Dichte *0,79* zeigt, während sich für ein Gemisch aus Blausäure und Ammoniak die Dichte *0,76* berechnet. Beide Stoffe vereinigen sich bei der Abkühlung wieder zu Cyanammonium. In dunkler Rothgluth beginnt aber die Blausäure schon zersetzt zu werden zu Cyan und Wasserstoff:

$$NCH + NCH = NC\text{-}CN + HH \ ,$$

und über 1000° C zerfällt auch das Ammoniak theilweise zu Stick-

*) Compt. rend. 1863, **56**, 253; Lieb. Ann. 1863, **127**, 282.

stoff und Wasserstoff. In hoher Weissgluth jedoch bildet sich wieder Cyanammonium aus Kohle und Ammoniak, oder da letzteres dissociirt wird, eigentlich aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Es lässt sich dies nur so erklären, dass die bei mässiger Glühhitze entstehenden Zersetzungsprodukte, welche bei der Abkühlung sich nicht zu Cyanammonium vereinigen, in der Glühhitze in isolirte Atome aufgelöst werden, aus deren Vereinigung, neben anderen Stoffen, bei der Abkühlung auch Cyanammonium entsteht. Aehnliche Erscheinungen sind mehrfach beobachtet worden.

§ 211.

Die dissociirende Wirkung der Wärme erklärt sehr einfach den befördernden Einfluss, welchen dieselbe auf den chemischen Umsatz ausübt. Je lebhafter die Wärmebewegung der Atome wird, desto weiter werden sie sich aus ihren Gleichgewichtslagen entfernen und umsomehr den von aussen, d. h. von den Atomen anderer Molekeln, auf sie einwirkenden Kräften ausgesetzt sein. Dem entsprechend beobachten wir, dass viele chemische Umsetzungen unterhalb bestimmter Temperaturen gar nicht eintreten. Selbst solche Stoffe, welche sehr beständige Verbindungen mit einander bilden, denen wir daher starke gegenseitige Verwandtschaft zuschreiben, bedürfen oft ganz auffallend hoher Temperaturen zu ihrer Verbindung. Wasserstoff und Sauerstoff z. B. kann man bekanntlich gemischt beliebig lange Zeit aufbewahren, ohne dass sie auch nur eine Spur von Wasser bildeten; erst bei beginnender Glühhitze findet die Umsetzung statt. Es kommen hier offenbar auch bei den unzählbaren Zusammenstössen der Molekeln die Atome niemals in eine solche Lage zu einander, dass die Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ihre Vereinigung zu bewirken im Stande wäre. Entweder rührt dies daher, dass die Molekeln sich nie so nahe kommen, dass die nur auf sehr kurze Entfernung wirksame Affinität sich geltend machen könnte, oder die Verwandtschaft von H zu H und von O zu O ist bei dem Abstande, bis zu welchem sich die Atome in den Molekeln bei niederer Temperatur von einander entfernen können, so stark, dass sie auch in nächster Nähe von der des Sauerstoffes zum Wasserstoffe nicht überwunden wird. Letzteres kommt auf die Annahme hinaus, dass in geringem Abstande die Affinität der Atome zu ihres gleichen, bei grösserem dagegen die der ungleichen zu einander die grössere sei. Diese Auffassung würde aber nicht erklären, warum bei gewöhnlicher Temperatur die Wassertheilchen nicht wieder zu Sauerstoff und

Wasserstoff zerfallen, wesshalb die erstere Annahme den Vorzug zu verdienen scheint. Dieselbe lässt allerdings zur Zeit noch die Frage offen, durch was denn die Annäherung der Atome beim Zusammenstosse verhindert wird.

Da die Beobachtung ergiebt, dass wenigstens die meisten chemischen Umsetzungen zu ihrem Eintritte eines bestimmten Wärmegrades bedürfen, so ist es wahrscheinlich, dass für jede eine gewisse untere Grenze der Temperatur existirt, unterhalb welcher die Umsetzung gar nicht stattfindet. Da ausserdem bei der niedrigsten Temperatur, welche wir hervorbringen können, die meisten darauf hin untersuchten chemischen Reactionen entweder ganz aufhören oder doch sehr träge verlaufen, so ist es wahrscheinlich, dass bei dem noch mehr als 100° C tiefer liegenden absoluten Nullpunkte (— 273° C), d. h. beim Mangel jedweder Wärmebewegung, jeder chemische Umsatz überhaupt aufhören wird, dass also ohne Wärme keine Aeusserung der sogenannten Affinität stattfindet; schon darum nicht, weil hier alle Stoffe starr und weder tropfbar noch gasig flüssig sein werden.

§ 212.

Die niedrigste Temperatur, bei welcher eine bestimmte Umsetzung noch eintritt, bei brennbaren Stoffen als Entzündungstemperatur*) bezeichnet, ist sehr verschieden, je nach der Natur der reagirenden Körper und dem Zustande, in welchem sich diese befinden. Gerade diejenigen Elemente, welche die beständigsten, am schwersten zu zerlegenden Verbindungen bilden, denen wir daher die stärksten Affinitäten zuschreiben, sind oft diejenigen, welche der höchsten Temperatur zur Einleitung ihrer Wirkung bedürfen; so z. B. der Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, viele Metalle u. s. w., während andererseits oft gerade diejenigen schon bei niederen Temperaturen einwirken, deren Verbindungen leicht wieder zerlegt werden. Chlor und Schwefel vereinigen sich selbst bei — 90° C noch; aber ihre Verbindungen sind sehr unbeständig; die von Sauerstoff und Schwefel sind beständiger, entstehen aber erst über + 250° C. Mit dem Kohlenstoffe vermag sich das Chlor unmittelbar gar nicht zu verbinden, und doch sind die meisten Verbindungen beider Elemente ziemlich schwer zu zersetzende Stoffe.

---

*) Man könnte sie allgemein etwa die „Wirkungs-" oder „Einwirkungstemperatur" nennen.

Diese und unzählige ähnliche Unterschiede beruhen offenbar rauf, dass die Elemente nicht aus isolirten Atomen, sondern aus olekeln bestehen, deren Zusammenhang erst durch die Wärme ureichend gelockert werden muss, ehe die Atome in andere Verndungen hinübertreten können. Je stärker die Affinitäten sind, sto höher wird die Temperatur sein müssen, welche ihre Wirkung nleitet. Dass z. B. der Kohlenstoff erst bei sehr hohen Temperaren zu reagiren pflegt, versteht man leicht, wenn man bedenkt, ss gerade dieses Element, wie die zahlreichen organischen Verndungen lehren, durch eine ganz besondere Neigung seiner Atome, ch gegenseitig zu binden, ausgezeichnet ist. Ebenso beruht die i niederer Temperatur so grosse Indifferenz des freien Stickstoffes ne Zweifel auf der starken Affinität seiner Atome zu einander, elche die Zerlegung der aus zwei Atomen bestehenden Molekel erhindert.

Ganz so wie mit den Elementen verhält es sich auch mit ihren Verbindungen. Der Wärmegrad, welcher zur Einleitung ihrer Umetzungen erfordert wird, hängt nicht sowohl von der Natur derenigen Atome ab, welche sich bei dem Umsatze verbinden, als vielmehr derjenigen, deren Bindung gelöst werden muss. Jeder chemische Umsatz ist das Ergebniss aus dem Zusammenwirken der dissociirenden Wärme und des als Affinität bezeichneten Strebens der Atome sich zu vereinigen.

§ 213.

Indem die Wärme der Affinität die Wege bahnt, hört sie in der Regel ganz oder zum Theile auf Wärme zu sein, indem sie sich in andere Formen kinetischer, nicht mehr als Wärme wahrnehmbarer, oder in potentielle Energie verwandelt; also den Zustand der Disgregation,*) in welchem sich die Stoffe befinden, verändert. Andererseits aber vermag die Affinität sich in Wärme umzusetzen, ei es, dass bei der Verbindung der Atome deren gegenseitige Aniehung Bewegung hervorruft, also vorhandene potentielle Energie n kinetische sich umsetzt, sei es, dass gewisse Bewegungen der tome, welche nicht als Wärme empfunden werden, sich in diese erwandeln, also eine Form kinetischer Energie in die andere überht. Da nun die Affinität, sei ihre Natur auch welche sie wolle, m Gesetze der Aequivalenz der verschiedenen Formen der Energie terworfen ist, so bietet sich in der beim chemischen Umsatze

*) S. § 40.

erzeugten Wärme ein Maass für die denselben begleitende Umwandlung der Energie.

Gehen wir von der Hypothese aus, unbefriedigte Affinität sei potentielle Energie, so ist diese beim chemischen Umsatze erzeugte Wärme auch ein Maass der Kräfte, welchen diese potentielle Energie eigen ist, also der Anziehung der Atome; ein Maass allerdings, dessen Benutzung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wäre es erwiesen, dass die Affinität eine Anziehung sei, und könnten wir die Bewegungen eines Atomes unter dem Einflusse dieser Anziehung ebenso mit der Beobachtung verfolgen wie die Bewegung eines fallenden Gewichtes oder den von der Gravitation beherrschten Lauf der Himmelskörper; könnten wir für jeden Abstand der Atome die ihnen ertheilte Beschleunigung messen, so würde das Gesetz der Affinität so klar vor uns liegen wie das der Schwere und der allgemeinen Massenanziehung. Aber so einfach liegt die Sache bekanntlich nicht. Ad opera nil aliud potest homo, quam ut corpora naturalia admoveat et amoveat; reliqua natura intus transigit*). Zwar dass wir nicht einzelne Atome untersuchen können, macht keine besondere Schwierigkeit, weil unsere Kenntniss der stöchiometrischen Gesetze es uns möglich macht, den Atomen proportionale Massen zur Anwendung zu bringen, deren Wirkung natürlich auch wieder der der einzelnen Atome proportional ist. Die Schwierigkeit liegt vielmehr darin, dass wir von dem eigentlichen Wesen der Verbindung und Trennung der Atome so gut wie gar keine Kenntniss haben. In Ermangelung derselben können wir nicht ermitteln, wie die Anziehung der Atome mit der Entfernung sich verändert, und daher auch nicht, in welcher Weise die Geschwindigkeit und damit die lebendige Kraft mit der gegenseitigen Annäherung zunimmt. Es gelingt uns höchstens, die Summe der ganzen lebendigen Kraft zu messen, welche während der Annäherung aus einer Entfernung, in welcher noch keine messbare Wirkung stattfindet, bis zur grösstmöglichen Annäherung der Atome entwickelt wird. Dieselbe ist vergleichbar der lebendigen Kraft oder kinetischen Energie, welche ein schwerer Körper erhalten würde, wenn er aus sehr grosser, unendlicher Entfernung auf die Erde niederfiele. Es ist uns aber nicht möglich, Messungen der chemischen Affinität vorzunehmen, welche den Experimenten an einer Atwood'schen Fallmaschine analog wären, aus denen man für jeden Augenblick

*) Bacon von Verulam, Novum Organum, Lib. I, Aphor. IV.

und jeden Ort die Geschwindigkeit des fallenden Körpers ableiten kann.

Wir wissen, dass die chemischen Kräfte selbst bei den kleinsten für uns kaum noch messbaren Entfernungen verschwindend klein sind, dagegen bei noch kleineren Abständen ausserordentlich stark werden können, dass sie also mit abnehmender Entfernung sehr rasch wachsen und wahrscheinlich noch sehr viel rascher als z. B. die Schwerkraft, welche stets dem reciproken Werthe des Quadrates der Entfernung der wirkenden Massen proportional ist. Da wir aber nicht wissen, ob das Gesetz, nach welchem die Anziehungen der Atome mit abnehmender Entfernung wachsen, für alle Stoffe dasselbe ist, so vermögen wir auch nicht anzugeben, ob zwei Atome, welche bei völliger Annäherung mehr lebendige Kraft erlangen, also mehr Wärme entwickeln als zwei andere, unter allen Umständen sich gegenseitig stärker anziehen als diese. Es ist nicht unmöglich, dass, wenn in einem gewissen Abstande die Anziehung von A zu B grösser ist als die von B zu C, letztere mit abnehmender Entfernung rascher wächst, daher bei einem kleineren Abstande nicht nur grösser wird als jene, sondern im Ganzen auch eine grössere Summe von lebendiger Kraft hervorbringt. Ist diese Möglichkeit auch nicht erwiesen, so ist sie doch im Auge zu behalten, weil sie vielleicht einmal den Schlüssel zur Erklärung sonst räthselhafter Erscheinungen liefern könnte.

§ 214.

Zudem liegt es auf der Hand, dass die im X. Abschnitte besprochene complicirte Natur fast aller unserer Beobachtung zugänglichen chemischen Erscheinungen, deren genaue Erforschung, und besonders die Messung aller einzelnen in ihnen thätigen Kräfte ungemein erschwert. Zu dieser Messung wäre erforderlich, dass wir die reine Synthese, d. i. die Entstehung der einzelnen Verbindungen aus isolirten Atomen oder auch ihre Zerlegung in diese calorimetrisch untersuchen könnten, was bis jetzt nicht gelungen ist.

Allerdings ist kaum zu bezweifeln, dass sich alle Elementarstoffe in isolirte Atome werden auflösen lassen; aber bisher ist uns dies nur bei einer geringen Zahl derselben, z. B. Zink, Kadmium, Quecksilber, Chlor, Brom und Jod*) experimentell gelungen, und schon in diesen unseren Hülfsmitteln am leichtesten zugänglichen Fällen sind zu dieser Zerlegung sehr hohe Wärmegrade erforder-

*) S. § 18 und 208.

lich, bei welchen genaue calorimetrische Messungen kaum ausführbar sein würden, und bei welchen ausserdem die Atome zum Theil gar nicht mehr im Stande sein werden, Verbindungen mit anderen einzugehen.

Es ist uns daher zur Zeit nicht möglich, für die verschiedenen uns bekannten chemischen Verbindungen anzugeben, wie gross der Gesammtaufwand an potentieller Energie (Affinität) ist, welcher bei ihrer Bildung aus den isolirten Atomen in kinetische Energie (Wärme) umgesetzt wird. Die Darstellung einer Verbindung aus anderen oder aus den zu Molekeln vereinigten Atomen ihrer Bestandtheile vermag uns nur dann die volle Kenntniss der ihre Entstehung bewirkenden Affinitäten zu verschaffen, wenn die Stärke der Verwandtschaften bekannt ist, durch welche jene zur Darstellung dienenden Verbindungen zusammengehalten wurden. Denn wenn wir die chemischen Verbindungen aus anderen, bereits vorhandenen Atomverbindungen darstellen, so müssen, wie schon oben § 189 besprochen wurde, in jedem Falle Affinitäten überwunden und gelöst werden, ehe neue Bindungen entstehen können. Da diese Lösung einen gewissen Aufwand von Arbeit erfordert, so kann die potentielle Energie der neu sich bindenden Affinitäten nicht vollständig in kinetische (oder Wärme) umgewandelt werden, sondern nur der über jenen Arbeitsaufwand überschiessende Theil derselben.

Wird z. B. in einem auf gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Raume, etwa im Inneren eines Calorimeters, Wasserstoff mit Chlor verbrannt, so werden nach Julius Thomsen*) für jeden Gewichtstheil Wasserstoff, also für 1 Atom, 22 000 Calorien oder Wärmeeinheiten entwickelt, d. h. eine Wärmemenge, welche hinreicht, um das 22 000fache Gewicht des verbrannten Atomes oder 22 000 Gewichtstheile flüssigen Wassers um 1° zu erwärmen. Diese Wärmemenge ist nicht etwa das Maass der Affinität eines Wasserstoffatomes zu einem Chloratome, sondern sie ist aequivalent der potentiellen Energie dieser Affinität vermindert um den Arbeitsaufwand, welcher zur Trennung der beiden sich verbindenden Atome von den gleichartigen Atomen erforderlich ist, mit denen

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 4, 942. Da Thomsen in seinen Untersuchungen $O = 16$ setzt, so stellt obige Zahl eigentlich die Wärme dar, welche durch die Verbindung von 1,0025 Gew. Th. Wasserstoff mit 35,46 Gew. Th. Chlor entsteht; 1 Gew. Th. Wasserstoff giebt 21950 Calorien.

sie zu Molekeln verbunden waren. Da die Umsetzung nach der Gleichung

$$HH + ClCl = HCl + HCl$$

erfolgt, so wird die durch sie erzeugte kinetische Energie durch den Ausdruck

$$(H_2 : Cl_2) = 2(H, Cl) - (H, H) - (Cl, Cl) = 44\,000 \text{ cal.}$$

dargestellt, in welchem, nach einer von J. Thomsen*) eingeführten Bezeichnung, jede Klammer die Wärmewirkung oder „Wärmetönung" (abgekürzt: W. T.) darstellt, welche aus der Wechselwirkung der durch ein Kolon oder aus der Verbindung der durch ein Komma innerhalb der Klammer getrennten Grössen hervorgeht. Diese Wärmetönung wird positiv gerechnet, wenn Wärme entsteht, also potentielle in kinetische Energie verwandelt wird, und negativ, wenn das Gegentheil stattfindet. Obige Gleichung zeigt, dass die experimentelle Bestimmung der gesammten Wärmetönung nicht ausreicht zur Messung der Affinität zwischen H und Cl, also der Grösse (H, Cl). Zwar können wir jede der ausser dieser vorkommenden Wärmetönungen, z. B. (H, H) eliminiren, indem wir irgend eine andere Reaction untersuchen, in welcher sie ebenfalls auftritt, etwa

$$(H_2 : Br_2) = 2(H, Br) - (H, H) - (Br, Br) = 16\,880 \text{ cal.};$$

aber jede solche neue Reaction führt mindestens eine, gewöhnlich mehre neue Unbekannte ein, so dass wir stets mehr Unbekannte als Gleichungen zu ihrer Bestimmung haben. Hieraus folgt, dass die Messung der durch chemischen Umsatz erzeugten Wärmetönungen zur Messung der Affinitäten nach absolutem Maasse nicht ausreicht. Mit den uns zur Zeit zu Gebote stehenden Hülfsmitteln ist es nur möglich, den Unterschied verschiedener Affinitäten zu messen. So können wir aus obigem Beispiele folgern, dass die potentielle Energie der Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff die Summe der von Chlor zu Chlor und Wasserstoff zu Wasserstoff um die angegebene Grösse übertrifft. Wie gross aber der absolute Werth dieser verschiedenen Affinitäten ist, bleibt uns vor der Hand unbekannt.

§ 215.

Nur unter einer bis jetzt nicht erwiesenen Voraussetzung erhält man eine der Anzahl sämmtlicher Unbekannten entsprechende

*) Grundzüge eines thermochemischen Systemes, Pogg. Ann. 1853, **88**, 349 ff. § 4 und 5; s. a. Thermochemische Untersuchungen, 1, 1882, 4, 7.

Zahl von Gleichungen, unter der Annahme nämlich, dass die verschiedenen Affinitätseinheiten jedes mehrwerthigen Atomes unter sich gleich seien, und bei ihrer Sättigung durch dasselbe Element stets dieselbe Wärmeentwickelung stattfinde. Wäre z. B. die Wärmetönung der Bildung von gasförmigem Quecksilberchlorür und Chlorid aus den gasförmigen Bestandtheilen bekannt, so hätten wir, da die Quecksilbermolekel einatomig ist:

$$\tfrac{1}{2}(2Hg : Cl_2) = (Hg , Cl) \quad - \tfrac{1}{2}(Cl , Cl) = A$$
$$\tfrac{1}{2}(2HgCl : Cl_2) = (HgCl , Cl) - \tfrac{1}{2}(Cl , Cl) = B$$

Obschon hier zwei Gleichungen für nur zwei Unbekannte gegeben sind, können wir dieselben doch nicht berechnen, da, wenn die Voraussetzung richtig ist, dass beide Affinitäten des *Hg*-atomes einander gleich seien, auch $A = B$ sein muss. Ist dies nicht der Fall, so ist auch die W. T. (Hg , Cl) verschieden von $(HgCl , Cl)$, und wir haben wieder drei Unbekannte. Zudem sieht man leicht, dass in allen Gleichungen dieser Art neben der Wirkung jedes Chloratomes stets das Glied $- \tfrac{1}{2}(Cl , Cl)$, d. i. der halbe zur Trennung einer Chlormolekel erforderliche Arbeitsaufwand, vorkommt, so dass diese beiden Grössen sich durch keine Elimination trennen lassen. Ebenso wenig lässt sich von der oxydirenden Wirkung eines Sauerstoffatomes die Grösse $\tfrac{1}{2}(O , O)$, und von der W. T., die die Verbindung mit einem Wasserstoffatome erzeugt, die Grösse $\tfrac{1}{2}(H , H)$ trennen u. s. w.

Sieht man aber die Summe solcher conjugirter Grössen als zu bestimmende Unbekannte an, so vereinfacht sich die Aufgabe nicht unerheblich und findet, unter Zuhülfenahme einiger einleuchtender Hypothesen, in einzelnen Fällen bereits eine ziemlich weit gehende Lösung. In dieser Weise hat vor kurzem Julius Thomsen*) lehrreiche Berechnungen für die Verbindungen des Kohlenstoffes angestellt und aus denselben Schlüsse auf die Atomverkettung dieser Verbindungen gezogen.

Unter der Voraussetzung, dass die beiden in dem Anhydride der Kohlensäure, CO_2, enthaltenen Sauerstoffatome unter gleicher W. T. von einem isolirten Kohlenstoffatome gebunden werden, berechnet er aus der Verbrennungswärme des festen Kohlenstoffes (Holzkohle) und des Kohlenoxydes den Arbeitsaufwand, d, welcher erforderlich ist, um ein Atom Kohlenstoff aus festem Kohlenstoff

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1321, 1388, 1806, 2166.

ulösen und in den Gaszustand überzuführen. Es ist nämlich,
n Kohle und Kohlenoxyd verbrennt:

$$(C, O, O) - d - (O, O) = 96960^c$$
$$(CO, O) \quad - \tfrac{1}{2}(O, O) = 68080^{*)},$$

l daraus folgt, da $(C, O) = (C, O, O) - (CO, O)$ ist, die
rbrennungswärme des festen Kohlenstoffes zu CO:

$$(C, O) - d - \tfrac{1}{2}(O, O) = 96960 - 68080 = 28880^c .$$

Ist nun, wie Thomsen's Hypothese annimmt,

$$(C, O) = (CO, O) = \tfrac{1}{2}(C, O, O),$$

haben wir

$$\tfrac{1}{2}(C, O, O) \quad - \tfrac{1}{2}(O, O) = 68080^c$$
$$\tfrac{1}{2}(C, O, O) - d - \tfrac{1}{2}(O, O) = 28880^c$$

l daraus die Disgregationswärme für $1\,C$

$$d = 68080 - 28880 = 39200^c .$$

t Hülfe dieses Werthes hat Thomsen dann weiter die Grösse

$$q = (C, H) - \tfrac{1}{2}(H, H) = 14687^c$$

d ferner auch die aus der Verbindung isolirter Kohlenstoffatome
iteinander hervorgehende W. T. berechnet, für welche sich das
erkwürdige Ergebniss herausstellte, dass die Bindung mit je einer
ffinität fast genau dieselbe W. T. giebt wie die Bindung eines
Vasserstoffatomes (d. i. q)

$$(\equiv C- , -C\equiv) = 14805^c ,$$

ie mit zwei Affinitäten eine kaum grössere:

$$(=C=, =C=) = 15033^c ,$$

ie mit dreien aber eine fast verschwindend kleine:

$$(-C\equiv, \equiv C-) = 688^c .$$

Diese grossen Unterschiede erlaubten ihm die schon § 143
wähnten Schlussfolgerungen auf die Atomverkettung verschiedener
ohlenwasserstoffe, u. a. auch des Benzoles zu ziehen, welche zu
ichtigen Anhaltspunkten für unsere Kenntniss der organischen
erbindungen zu werden versprechen.

Diese Berechnungen zeigen, und zwar unabhängig von der
ichtigkeit ihrer hypothetischen Grundlage, dass das, was wir
ppelte und dreifache Bindung der Atome nennen, nicht in Wieder-
olungen des Vorganges bestehen kann, welchen wir als einfache
indung bezeichnen. Da wir keinen Grund haben, eine gänzliche
erschiedenheit aller vier Affinitäten des Kohlenstoffatomes an-
unehmen, die uns hier zudem durchaus nicht zur Klarheit führen
ürde, so können wir dieses merkwürdige Ergebniss nur so deuten,
ass zwei Kohlenstoffatome, die durch je eine Affinität mit einander

*) später (Therm. Unters. 2, 289) wenig abweichend = 67960^c gefunden.

verbunden sind, damit die Fähigkeit verloren haben, sich noch einmal in gleicher Weise mit je einer oder zweien ihrer Affinitäten mit einander zu verbinden.

Ferner folgt aus diesen Untersuchungen, dass wir nicht, wie man von vornherein hätte vermuthen mögen, die W. T.

$$q = (C, H) - \tfrac{1}{2}(HH)$$

aus der Addition von Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe ohne weiteres hätten herleiten können, da der Wasserstoff verschiedene W. T. liefert, je nachdem er sich mit einem gar nicht oder mit einem ein-, zwei- oder dreifach gebundenen *C*-atome unter Lösung dieser Bindungen vereinigt.

Unter der Voraussetzung, dass das Bandenspectrum der unter dem Einflusse elektrischer Entladungen leuchtenden Gase durch die Molekeln, das bei erhöhter Temperatur auftretende Linienspectrum aber durch die isolirten Atome erzeugt werde, hat Eilhard Wiedemann*) aus seinen Versuchen gefolgert, dass der Gewichtseinheit Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur 128000 Wärmeeinheiten zugeführt werden müssen, um sie in Atome zu zerlegen. Diese Wärme dient zwar z. Th. zur Erhöhung der Temperatur, hauptsächlich jedoch zur Dissociation der Molekeln. Die Richtigkeit, der angenommenen Hypothese vorausgesetzt, können wir demnach mit ziemlicher Annäherung an die Wahrheit etwa setzen:

$$\tfrac{1}{2}(H, H) = 120000^c$$

mithin in ebenfalls runder Zahl

$$(C, H) = 135000^c .$$

Die Dissociationswärme der Stickstoffmolekel ist nach Wiedemann's Beobachtungen noch erheblich grösser als die des Wasserstoffes, was nach dem chemischen Verhalten dieses Elementes nicht anders zu erwarten war.

Auffällig bleibt, dass die von Wiedemann berechnete Disgregationswärme des Wasserstoffes so ausserordentlich, etwa dreimal so gross sich ergiebt, als die des festen Kohlenstoffes nach Thomsen's Berechnung, was von vornherein kaum zu erwarten war. Diese Thatsache mahnt zur Vorsicht, dass wir den diesen verschiedenen Berechnungen zu Grunde gelegten, zwar sehr einleuchtenden Hypothesen doch nicht unbedingt vertrauen möchten.

§ 216.

Dass die Wärmetönung, welche die Entstehung einer Verbindung begleitet, nicht allein aus der Wirkung der sich bindenden

*) Wied. Ann. 1880, **10**, 233 u. 252; 1883, **18**, 509.

Affinitäten hervorgeht, sondern wesentlich durch den zur Lösung der vorher verbunden gewesenen Verwandtschaften erforderlichen Arbeitsaufwand beeinflusst wird, geht ganz besonders daraus hervor, dass manche Verbindungen aus den Elementen unter **negativer Wärmetönung**, also unter **Wärmeabsorption** entstehen. So ist z. B. nach J. Thomsen*) die Bildung des Jodwasserstoffes aus Jod und Wasserstoff von einer negativen W. T. $= - 6036^c$ begleitet, und dem entsprechend der Zerfall der Verbindung in die Elemente von einer ebenso grossen positiven W. T. $= + 6036$. Wollte man nun annehmen, Bildung und Zerfall geschähen nach den Gleichungen:

$$H + J = HJ \text{ und } HJ = H + J\,,$$

so müssten wir folgern, es sei

$$(H\,, J) = - 6036^c\,,$$

d. h. die Entstehung der Verbindung sei eine den Affinitäten entgegengesetzte, der Zerfall eine in ihrem Sinne geschehende Bewegung; oder mit anderen Worten, Jod und Wasserstoff hätten nicht nur keine Verwandtschaft zu einander, sondern stiessen sich gegenseitig ab. Dann aber wäre es vollkommen unbegreiflich, warum sie sich überhaupt verbinden können, ohne dass diese Verbindung sofort wieder in ihre Elemente zerfällt. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich sofort, wenn wir erwägen, dass beide Vorgänge genauer dargestellt werden durch die Gleichungen:

$$HH + JJ = HJ + HJ\,,$$
$$HJ + HJ = HH + JJ\,,$$

und demnach die sie begleitenden Wärmetönungen durch:

$$\tfrac{1}{2}(H_2 : J_2) = (H\,, J) - \tfrac{1}{2}(H\,, H) - \tfrac{1}{2}(J\,, J) = - 6036^c$$
$$\tfrac{1}{2}(HJ : HJ) = \tfrac{1}{2}(H\,, H) + \tfrac{1}{2}(J\,, J) - (H\,, J) = + 6036^c.$$

Hier zeigt sich sogleich, dass alle drei Grössen $(H\,, H)$, $(J\,, J)$ und $(H\,, J)$ an sich positiv sein, jedes der Atome sowohl zu seines gleichen wie zum anderen Affinität, und sogar eine sehr grosse Affinität besitzen kann, ohne dass die Gleichungen der W. T. dadurch unerfüllbar würden. Die Beobachtung sagt nur, dass

$$(H\,, J) + 6036^c = \tfrac{1}{2}(H\,, H) + \tfrac{1}{2}(J\,, J)$$

sei, dass die Affinität des Jodes zum Wasserstoffe um 6036 Wärmeeinheiten kleiner sei, als die Summe der Verwandtschaften, mit welchen jedes der Elemente von seines gleichen angezogen wird. Da letztere Anziehungen, nach den im vorigen Paragraph mit-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1872, **5**, 770.

getheilten Untersuchungen, ohne Zweifel sehr grosse Kräfte sind, so ist das auch jene; denn die Differenz von 6036^c ist klein im Verhältniss zu der von **Wiedemann** gefundenen Dissociationswärme des Wasserstoffes.

§ 217.

Für die **Vergleichung der Affinitäten verschiedener Elemente** ist auch unsere so begrenzte Kenntniss von grossem Werthe, da sie uns zu bestimmen erlaubt, um wie viel die Affinität eines Elementes die eines anderen zu einem dritten übertrifft. So wissen wir z. B. aus den Beobachtungen von J. **Thomsen***), dass

$$\tfrac{1}{2}(H_2 : Cl_2) = (H , Cl) - \tfrac{1}{2}(H , H) - \tfrac{1}{2}(Cl , Cl) = 22000$$
$$\tfrac{1}{2}(H_2 : Br_2) = (H , Br) - \tfrac{1}{2}(H , H) - \tfrac{1}{2}(Br , Br) = 8440$$
$$\tfrac{1}{2}(H_2 : J_2) = (H , J) - \tfrac{1}{2}(H , H) - \tfrac{1}{2}(J , J) = -6036$$

woraus wir allerdings nicht ohne weiteres schliessen dürfen, dass die Affinität des Chlores zum Wasserstoffe grösser sei als die des Bromes, und diese grösser als die des Jodes; denn unsere Gleichungen ergeben nur, dass

$$2(H , Cl) - 2(H , Br) - (Cl , Cl) + (Br , Br) = 27120^c$$
$$2(H , Br) - 2(H , J) - (Br , Br) + (J , J) = 28952$$

oder dass

$$2(H , Cl) + (Br , Br) = 2(H , Br) + (Cl , Cl) + 27120^c$$
$$2(H , Br) + (J , J) = 2(H , J) + (Br , Br) + 28952 .$$

Da wir aber die Affinitäten (Cl , Cl), (Br , Br) und (J , J) nicht kennen, so wissen wir zunächst nicht, ob die Summe der in den beiden letzten Gleichungen links stehenden Wärmetönungen dadurch grösser ist als die der rechts stehenden, weil

$$(H , Cl) > (H , Br) > (H , J) \text{ oder weil}$$
$$(Cl , Cl) < (Br , Br) < (J , J)$$

ist. Nehmen wir aber die Thatsache hinzu, dass durch zahlreiche Einwirkungen Jodwasserstoff leichter als Bromwasserstoff und dieser leichter als Chlorwasserstoff zerlegt wird, und dass auch die Molekeln der Salzbilder $ClCl$, $BrBr$, JJ meist leichter gespalten werden als die ihrer Wasserstoffverbindungen, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Affinität des Chlores zum Wasserstoff er-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1871, **4**, 942; 1872, **5**, 770; Therm. Unters. 1882, **2**, 37. Die Zahlen gelten für gasförmiges Chlor, tropfbar flüssiges Brom und starres Jod.

heblich grösser ist als die des Bromes, und diese grösser als die des Jodes. Wie gross aber die Energiedifferenz dieser drei Affinitäten ist, vermögen wir genau nicht anzugeben, so lange uns die Grösse der Arbeit unbekannt bleibt, welche zur Spaltung der Molekeln dieser Elemente aufzuwenden ist.

§ 218.

Viel schwieriger als in diesen verhältnissmässig noch einfachen Fällen wird die Forschung und unsicherer die Schlüsse, wenn eine noch grössere Anzahl von Affinitätsgrössen gleichzeitig ins Spiel kommt. Die Untersuchung muss hier oft weite Umwege einschlagen, um die einzelnen Wärmetönungen, so weit möglich, von einander zu sondern und zu messen. Die Forschung ruht hier auf dem Satze der mechanischen Wärmetheorie, welcher lehrt, dass wenn irgend ein System von Massen aus einem bestimmten Zustande in einen anderen übergeführt wird, ohne nach aussen Energie abzugeben oder von aussen aufzunehmen, die dadurch bewirkte Aenderung der Energie des Systemes nur von dem Anfangs- und dem Endzustande abhängig ist, nicht aber von dem Wege, auf welchem die Aenderung erfolgte, noch von den verschiedenen Zwischenstufen, welche sie durchlief.

Wenn z. B. Kohle mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbrennt, so ist es für die entwickelte Wärme, also den Umsatz von potentieller in kinetische Energie, ganz gleich, ob unmittelbar Kohlensäure entsteht oder erst Kohlenoxyd, das später völlig verbrennt. Ebenso ist die die Bildung von Kohlenoxyd begleitende Wärmetönung eine und dieselbe, mag es unmittelbar aus Kohle und Sauerstoff entstehen, oder mag sich zuerst Kohlensäure bilden, welche unter Aufwand von Arbeit wieder zu Kohlenoxyd reducirt wird.

Derselbe Satz erlaubt uns auch die Wärmetönung von Vorgängen mittelbar zu bestimmen, welche der unmittelbaren Messung nicht zugänglich sind. So lässt sich z. B. die Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd nicht so bewerkstelligen, dass sie calorimetrisch gemessen werden könnte. Die Beobachtung ergiebt aber (vergl. § 215), dass 1 Atom Kohlenstoff oder rund 12 Gew. Th. (als Holzkohle) zu Kohlensäure verbrannt 96 960 W. E. (Wärme-Einheiten oder Calorien) geben, während die ebenfalls ein Atom C enthaltende durch die Formel $CO = 28$ (in runder Zahl) dargestellte Quantität Kohlenoxyd bei der Verbrennung zu Kohlensäure 68 080 W. E. liefert. Da nach obigem Satze stets dieselbe Wärme entwickelt werden muss, mag zuerst CO entstehen oder

nicht, so ist offenbar die Differenz $96\,960 - 68\,080 = 28\,880^c$ die Wärmetönung für die Umwandlung von C in CO.

Oft sind wir auch genöthigt, die Wärmetönung einer Reaction aus der ihr gleichen aber entgegengesetzten des umgekehrten Vorganges herzuleiten; z. B. die zur Zerlegung des Wassers aufzuwendende Wärme aus der, welche bei seiner Bildung frei wird.

§ 219.

Viele chemische Umsetzungen sind der calorimetrischen Messung gar nicht zugänglich, weil sie viel zu langsam, nur unvollständig, bei zu hoher Temperatur oder unter sonst ungeeigneten Umständen verlaufen oder auch, weil sie geradezu gar nicht, oder nur auf sehr weiten Umwegen ausführbar sind. Solche Umsetzungen lassen sich mit Hülfe der oben angeführten Sätze der mechanischen Wärmetheorie gleichwohl calorimetrisch untersuchen, wenn man die Wärmetönungen zu messen im Stande ist, welche mit dem Uebergange des Anfangs- und des Endzustandes in irgend einen beliebigen dritten Zustand verbunden sind. Die Differenz dieser Wärmetönungen ist nämlich die, welche der unmittelbare Uebergang aus dem Anfangs- in den Endzustand hervorbringen würde.

Fragen wir z. B., welche Wärmetönung die Bildung eines Molekulargewichtes Grubengas, CH_4, aus einem Atome Kohlenstoff im Zustande der Holzkohle und vier Atomen Wasserstoff im freien gasförmigen Zustande begleitet, so haben wir eine Umsetzung, welche wir unmittelbar gar nicht bewerkstelligen können. Denken wir uns jetzt aber, die Kohle werde zu Kohlensäure verbrannt und der Wasserstoff zu Wasser, so ist es für die entwickelte Wärmemenge gleichgültig, auf welchem Wege diese Umwandlung geschieht. Liessen sich Kohlenstoff und Wasserstoff zunächst zu Grubengas verbinden und würde dann dieses verbrannt, so müsste nach § 218 die Summe der in diesen beiden Umsetzungen entwickelten Wärmemengen genau so gross sein, wie die durch unmittelbare Verbrennung erzeugte, weil Anfangs- und Endzustand in beiden Fällen dieselben sind. Wir haben also

$$(C, O_2) + (2H_2, O_2) = (C, 2H_2) + (CH_4 : 2O_2)^{*)}$$

und daraus für die Bildungswärme des Grubengases:

$$(C, 2H_2) = (C, O_2) + (2H_2, O_2) - (CH_4 : 2O_2),$$

---

*) Hier sind die in beiden Fällen gleichen zur Zerlegung der Molekeln O_2, H_2 u. s. w. erforderlichen Wärmemengen der Einfachheit wegen weggelassen.

d. h. in Worten: die Bildungswärme des Grubengases aus Kohlenstoff und Wasserstoff ist gleich der Verbrennungswärme der isolirten Elemente vermindert um die Verbrennungswärme des Grubengases selbst.

In dieser indirekten Art sind sehr zahlreiche Wärmetönungen bestimmt worden. Für viele war es sogar nöthig, eine grössere Reihe von Vorgängen zu messen, um aus den Summen oder Differenzen ihrer Wärmetönungen die gesuchte Grösse abzuleiten. Natürlich wird die Bestimmung derselben um so unsicherer, je mehr Messungen erforderlich sind, da die unvermeidlichen Fehler der Beobachtungen sämmtlich das Endergebniss beeinflussen.

§ 220.

Eine andere erhebliche Erschwerung der Beobachtungen entsteht dadurch, dass häufig neben den durch den chemischen Umsatz erzeugten noch andere bald positive, bald negative Wärmetönungen eintreten, welche aus den die chemische Veränderung begleitenden Zustandsänderungen entspringen und bewirken, dass die gesammte Wärmetönung von derjenigen abweicht, welche die unmittelbare Folge des chemischen Umsatzes und damit die reine Wirkung der Affinität ist.

Diese neben den chemischen einhergehenden physikalischen Wärmewirkungen entstehen daraus, dass alle unserer Beobachtung zugänglichen Zustände der Materie Bewegungszustände sind, also stets lebendige Kraft oder kinetische Energie enthalten, deren Menge mit den Umständen veränderlich ist, ohne dass wir in jedem Falle die Grösse ihrer Aenderung zu bestimmen vermöchten. Auch kann möglicherweise neben der kinetischen potentielle, von der eigentlichen Affinität, d. i. der Atomanziehung, verschiedene Energie vorhanden sein, welche ebenfalls dem Wechsel unterworfen ist. Die durch eine chemische Veränderung erzeugte Wärme kann aber nicht als Maass der befriedigten Affinitäten gelten, wenn nicht nach ihrer Hinwegnahme die dem betreffenden Massensystem verbleibende kinetische, sammt der etwa vorhandenen, nicht als Affinität anzusehenden potentiellen Energie, genau so gross ist, wie sie vor der chemischen Veränderung gewesen. Dies trifft nun aber vielleicht niemals ganz genau, selten nahezu, und in gar vielen Fällen nicht einmal angenähert zu. Vielmehr sind zahlreiche chemische Umsetzungen von sehr bedeutenden Aenderungen des physikalischen Zustandes, der Dichtigkeit, des Aggregatzustandes, der Krystallform,

der Wärmecapacität u. s. w. begleitet, welche Clausius*) mit dem gemeinsamen Namen der Disgregation oder des Vertheilungsgrades belegt hat. Jede Vergrösserung der Zertheilung oder Disgregation aber verbraucht Arbeit oder eine dieser aequivalente Wärmemenge, welche aus dem vorhandenen Vorrathe oder aus der durch den chemischen Vorgang erzeugten Menge entnommen wird; jede Verminderung der Disgregation dagegen erzeugt Wärme und erhöht somit die durch den chemischen Process bedingte Wärmetönung.

Wenn z. B. Gase sich zu einem festen Körper vereinigen, so nimmt ihre Disgregation ab, und eine dieser Abnahme entsprechende Wärmemenge entsteht oder wird „frei", wie man mit einem zu den jetzigen Anschauungen nicht mehr recht passenden Ausdrucke zu sagen pflegt. Bilden sich dagegen Gase aus starren oder tropfbaren Stoffen, oder tropfbare aus starren, so wird umgekehrt Wärme verbraucht und um den Betrag derselben die Wärmetönung vermindert. Auch ohne Aenderungen des Aggregatzustandes können erhebliche Veränderungen der Disgregation stattfinden. Bei der Verbindung von Gasen unter Contraction geht die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des verschwindenden Volumens in Wärme über; und selbst ohne eine Aenderung der Raumerfüllung kann eine mit Wärmetönung verbundene Aenderung der Disgregation eintreten. Obschon z. B. Chlor und Wasserstoff sich ohne Contraction vereinigen, so ist doch die Wärmetönung dieses Vorganges nicht einzig auf Rechnung der Affinität zu setzen; denn die Wärmecapacität der Verbindung ist um mehr als 12 % geringer als die der Bestandtheile, der Unterschied beider bewirkt daher eine Vergrösserung der Wärmetönung und lässt damit die Wirkung der Affinität grösser erscheinen, als sie in Wirklichkeit ist. Aehnliches tritt fast bei jeder chemischen Umsetzung ein und beeinflusst die Wärmetönung derselben bald mehr, bald weniger.

§ 221.

Um die Beziehung der Wärmetönung zur chemischen Verwandtschaft zu bestimmen, ist es nothwendig, sie von allen Wirkungen der Disgregationsänderungen zu trennen. Da nun diese sich in der Regel experimentell nicht vermeiden lassen, so muss ihre Wärmewirkung ermittelt und von der beobachteten Gesammtwirkung in Abzug gebracht werden. Dies ist theoretisch möglich, zur Zeit

---

*) Vergl. § 40.

aber kaum in einigen wenigen Fällen vollkommen ausführbar, da sich viele Disgregationsänderungen unserer Messung noch vollständig entziehen. Aber selbst in den noch wenig zahlreichen, der Messung zugänglichen Fällen sind die Autoren, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, über die Methode der Rechnung bis jetzt noch nicht ganz einig geworden. Es rührt dies z. Th. aus der Schwierigkeit der Sache selbst, hauptsächlich aber wohl daher, dass, so lange der grösste Theil der thermochemischen Untersuchungen der erforderlichen Zurückführung auf die reine Affinitätswirkung unzugänglich bleibt, nicht allzu viel daran liegt, in welcher Weise man die wenigen für sie zugänglichen zu berechnen versucht. Meistens hat man sich bisher begnügt, die Wärmetönungen einschliesslich der Dissociationswirkungen zu messen und nur genau anzugeben, in welchen Zuständen sich die untersuchten Stoffe vor und nach der Umsetzung befanden, ohne welche Angabe die Wärmemessung natürlich werthlos sein würde.

Die Disgregationsänderung mit einiger Sicherheit zu berechnen gelingt bis jetzt fast nur bei den Gasen, wie an einem Beispiele gezeigt werden möge.

Wird in einem auf gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Raume, z. B. im Innern eines Calorimeters, Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas unter dem Drucke einer Atmosphäre zu flüssig werdendem Wasser verbrannt, so liefert jede Gewichtseinheit Wasserstoff nach Julius Thomsen*) 34 100 Calorien, also eine Wärmemenge, mit welcher 34 100 Gewichtseinheiten flüssigen Wassers um 1° C erwärmt werden können**). Diese Wärmemenge ist aber nicht einzig aus Affinität entstanden, sondern zum Theil aus kinetischer Energie, welche die beiden sich verbindenden Gase mehr enthielten als das aus ihrer Vereinigung entstandene tropfbar-flüssige Wasser. Zunächst entstehen aus zwei Molekeln Wasserstoff und einer Molekel Sauerstoff zwei Molekeln Wasserdampf

$$HH + OO + HH = HOH + HOH.$$

Da aber bei gleicher Temperatur zwei Wassergastheilchen eine geringere lebendige Kraft besitzen als die drei Gastheilchen, aus welchen sie entstanden, oder, was auf dasselbe hinauskommt, bei gleicher lebendiger Kraft eine höhere Temperatur zeigen, so wird der Ueberschuss derselben als Wärme an die Umgebung abgegeben.

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1871, **4**, 944.

**) Setzt man, wie Thomsen gewöhnlich thut, $O = 16$ und $H = 1,0025$, so wird die Zahl für 1 Atom $H : 34188^c$.

Durch die Abkühlung aber wird der Wasserdampf zu tropfbarem Wasser unter Verlust der ganzen kinetischen Energie seines Gaszustandes oder der sogenannten latenten Wärme des Dampfes. Beide Verluste erhöhen die Temperatur des Calorimeters, lassen also die eigentliche Verbrennungswärme zu gross erscheinen und sind von dieser abzurechnen. Dies ist in verschiedener Weise versucht worden.

Alex. Naumann*) bringt die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des bei der Verbindung verschwindenden Gasvolumens in Abzug, welche bekanntlich**) bei gleicher Temperatur für die Molekulargewichte aller Gase den gleichen Werth hat. Nach § 14 und 16 haben wir für dieselbe für Luft, also auch für jedes andere Gas:

$$\frac{\mathfrak{M} \cdot \mathfrak{u}^2}{2} = \frac{28{,}87}{2} (485^m)^2 \cdot \frac{T}{273} = 3395000 \cdot \frac{T}{273} .$$

Da nun das Arbeitsaequivalent der Wärmeeinheit 425^m beträgt, mithin, wenn g die Beschleunigung durch die Schwere bezeichnet,

$$1^{cal} = 425^m \cdot g = 425^m \cdot 9^m{,}806 = 4168^{qm}$$

ist, so folgt, dass die gradlinig fortschreitende Bewegung des Molekulargewichtes jedes beliebigen Gases bei der absoluten Temperatur T aequivalent der Grösse

$$K = \frac{3395000}{4168} \cdot \frac{T}{273} = 2{,}99 \cdot T$$

oder rund $= 3 \cdot T$, d. h. für jeden Wärmegrad dreien Wärmeeinheiten gleichwerthig ist.

Da nun von je 2 Molekulargewichten oder 4 Gewichtstheilen Wasserstoff je 1 Molekulargewicht Sauerstoff aufgenommen wird, so ist die bei der Verbrennung eines Gewichtstheiles Wasserstoff verschwindende lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung

$$= \tfrac{3}{4} \cdot T$$

oder, wenn der Versuch bei 20° C angestellt wird,

$$= \tfrac{3}{4} \cdot 293 = 220^c$$

und bei der Verbrennung eines Molekulargewichts oder zweier Gewichtstheile

$$\tfrac{3}{2}\, T = 440^c .$$

*) Ann. Chem. Pharm., **6.** Suppl.-Bd., 295; Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie I., **1.**, 284.

**) Vergl. oben § 15.

In etwas anderer Art berechnet J. Thomsen*) den Einfluss der Contraction. Würde ein Gas sich unter dem Drucke p um das Volumen v ausdehnen, so hätte es dabei die äussere Arbeit $p \cdot v$ zu leisten. Eine derselben aequivalente Wärme wird frei, wenn es unter demselben Drucke um dasselbe Volumen zusammengedrückt wird. Nach der kinetischen Gastheorie ist aber (s. § 14)

$$p \cdot v = \tfrac{1}{3} \cdot n\, \mathfrak{M}\, \mathfrak{u}^2$$

oder für das Volumen, welches nur ein Molekulargewicht enthält,

$$p = \tfrac{1}{3}\, \mathfrak{M}\, \mathfrak{u}^2 = \tfrac{2}{3} \cdot \frac{\mathfrak{M}\, \mathfrak{u}^2}{2}.$$

Demnach ergiebt sich hier der Arbeitsaufwand nur zwei Drittel so gross, wie in der vorigen Rechnung, also $= 2\,T$ oder gleich zwei Dritttheilen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung. Diese Thomsen'sche Correction ist also um ein Drittel kleiner als die Naumann'sche. Aber keine von beiden stellt ganz genau den Verlust an lebendiger Kraft dar, welche die sich vereinigenden Stoffe erleiden; denn mit der Bewegung der Molekeln ändert sich auch die der Atome, aus welchen sie bestehen.

Nach Clausius**) verhält sich die gesammte in einem Gase enthaltene lebendige Kraft $\boldsymbol{H}$ zu der seiner fortschreitenden Molekularbewegung $\boldsymbol{K}$ wie

$$\frac{\boldsymbol{H}}{\boldsymbol{K}} = \tfrac{2}{3}\left(\frac{c}{c' - c}\right)$$

wo c' die spec. Wärme bei constantem Drucke und c die bei constantem Volumen bezeichnet. Also ist für ein Molekulargewicht eines beliebigen Gases

$$\boldsymbol{H} = \tfrac{2}{3}\left(\frac{c}{c' - c}\right) \cdot 3\,T = 2 \cdot \frac{c}{c' - c} \cdot T.$$

Für Wasserstoff und Sauerstoff ist aber

$$\frac{c'}{c} = 1{,}410, \text{ also } \frac{c}{c' - c} = \frac{1}{\frac{c'}{c} - 1} = 2{,}439$$

folglich

$$\boldsymbol{H} = 4{,}88 \cdot T.$$

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1326.

) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, 1. Aufl., II, Abh. XIV, S. 258 (aus Pogg. Ann., **100).

Jedes dieser Gase enthält also in seinem Mol.-Gew. für jeden Grad seiner absoluten Temperatur je 4,88 Wärmeeinheiten an gesammter Wärmebewegung, von denen 3 auf die fortschreitende Bewegung, 1,88 auf die Atombewegung innerhalb der Molekel kommen.

Für den Wasserdampf ist nach Clausius*)

$$c' = 0{,}4750\,,\ c = 0{,}3637\,,\ \frac{c'}{c} = 1{,}306\,,$$

folglich die gesammte lebendige Kraft der Molekel.

$$H = \frac{2 \cdot T}{0{,}306} = 6{,}536 \cdot T$$

und die der Atombewegung in der Molekel

$$H - K = 3{,}536 \cdot T.$$

Nachdem der entstandene Wasserdampf bis auf 100° C abgekühlt worden, enthält er also noch an gesammter lebendiger Kraft in Mol.-Gew.

$$H = 6{,}536 \cdot 373 = 2438^{cal}\,,$$

während die anderthalb Mol.-Gew. Gas, aus denen das Wasser entstand, vor der Verbrennung bei 20° C nur

$$H = \tfrac{3}{2} \cdot 4{,}88 \cdot 293 = 2245^{c}$$

enthielten, also weniger: 193^{c}

Verdichtet sich der Dampf zu Wasser von 100° C, so werden für jeden Gewichts $536^{c}{,}5$, für das Mol.-Gew. also

$$536{,}5 \cdot H_2O = 536{,}5 \cdot 17{,}96 = 9638^{c}$$

frei und ausserdem noch $17{,}96 \cdot 80 = 1437$ Calorien bei der Abkühlung des Wassers bis auf 20° C. Es kommen also von der an das Calorimeter abgegebenen Wärme für jedes Mol.-Gew.

$$9638 + 1437 - 193 = 10880^{c}$$

in Abzug. Mithin ist von derselben für jedes verbrennende Mol.-Gew. Wasserstoff, $H_2 = 2$,

$$2 \cdot 34100 - 10880 = 57320^{c}$$

auf Rechnung der Affinität zu setzen**).

Wir dürfen aber auf Correctionen dieser Art zur Zeit noch kein allzu grosses Gewicht legen, da die Voraussetzungen, auf

*) Liebig's Ann., 1861, **118**, 118.

) Der Unterschied dieser Zahl von den mittelst Naumann's oder Thomsen's Correction berechneten ist nicht gross. Letzterer z. B. berechnet 57610^{c} für $H = 1{,}0025$, woraus sich 57470^{c} für $H = 1$ ergiebt. Vergl. auch Thermochem. Unters. **2, 55.

denen sie beruhen, z. Th. nicht ganz zweifellos erwiesen, und besonders die zu benutzenden Werthe der specifischen Wärme bei constantem Volumen noch unsicher sind.

Noch viel schwieriger als bei Gasen ist aber die Bestimmung der Disgregation und der durch sie erzeugten Wärmewirkung bei tropfbar flüssigen und starren Stoffen, so dass hier von einer Sonderung der durch Affinität bewirkten und der diese begleitenden, aus der Disgregationsänderung entspringenden Wärmetönungen in der Regel noch kaum die Rede sein kann. In sehr vielen Fällen sind wir sogar ausser Stande, den Antheil der Disgregation an den beobachteten Wärmetönungen auch nur angenähert zu schätzen und mit einiger Sicherheit zu sagen, ob er grösser oder kleiner als der der Affinität sei.

§ 222.

Diese unsere Unkenntniss der Disgregationsvorgänge erschwert uns ungemein die genaue Untersuchung der die Affinitätswirkungen begleitenden Wärmetönungen. Wir wissen in der Regel nicht, ob die von uns bei einer chemischen Umsetzung beobachtete Wärmeentwickelung lediglich durch Sättigung chemischer Affinität erzeugt wurde oder z. Th. aus anderer potentieller oder kinetischer Energie entstammt, und ebenso bleibt es meist zweifelhaft, ob die aus gesättigter Affinität hervorgehende kinetische Energie vollständig als Wärme zur Entwickelung kam oder vielleicht grösseren oder geringeren Theiles zur Vermehrung der Disgregation verwandt wurde.

Ja, es ist sogar zweifelhaft, ob die durch Affinität erzeugte Wärme von der durch Disgregation hervorgebrachten auch nur begrifflich, geschweige denn experimentell, scharf zu trennen ist. Es erscheint sehr wohl möglich, dass beide aus Vorgängen ganz analoger Natur hervorgehen, deren extremste Fälle zwar bedeutende Verschiedenheiten zeigen, deren Gegensätze aber durch Zwischenglieder so allmählich vermittelt werden, dass keine scharfe Grenze zwischen ihnen zu ziehen ist. Diese Auffassung wird uns nahe gelegt durch die Wahrnehmung, dass die unter positiver Wärmetönung stattfindenden chemischen Umsetzungen in der Regel mit einer Contraction, einer Verminderung des von den sich umsetzenden Stoffen eingenommenen Raumes, die unter negativer W. T. vor sich gehenden dagegen mit einer Ausdehnung verbunden zu sein pflegen.

Diese den chemischen Umsatz begleitenden Aenderungen der Raumerfüllung sind aus einheitlichem Gesichtspunkte in neuerer

Zeit von W. Müller-Erzbach*) untersucht und zusammengefasst worden. Er kommt zu dem Schlusse, dass fast ausnahmslos überall da eine Contraction eintritt, wo ein Element oder Radical, dem nach seinem chemischen Verhalten eine stärkere Affinität beigelegt zu werden pflegt, ein anderes verdrängt, dem wir eine schwächere Affinität zuzuschreiben gewohnt sind.

Um aus den zahlreichen von Müller-Erzbach gesammelten Fällen nur einige Beispiele hervorzuheben, so pflegt fast immer, wo ein Metall A ein anderes B aus seiner Verbindung mit dem Stoffe C zu verdrängen im Stande ist, für die im starren Zustande gemessenen Volumina die Beziehung zu gelten, dass

$$V(BC) + V(A) > V(AC) + V(B)$$

ist. Wo Jod durch Brom und dieses durch Chlor in der Verbindung mit einem anderen Elemente, E, ersetzt wird, ist regelmässig:

$$V(EJ) + V(Br) > V(EBr) + V(J)$$
$$V(EBr) + V(Cl) > V(ECl) + V(Br),$$

wogegen manche Sauerstoffverbindungen der Salzbilder umgekehrt eine Contraction des Gesammtvolumens ergeben, wenn Chlor durch Brom und dieses durch Jod, den stärkeren Affinitäten gemäss, verdrängt wird.

Indem Müller-Erzbach aus den vorliegenden Beobachtungen den Schluss zieht, dass die im Sinne der stärkeren Affinitäten erfolgenden Umsetzungen regelmässig mit einer Contraction verbunden seien, empfiehlt er letztere als geeignetes Mittel zur Messung der Stärke der Affinitäten. Dieselbe ist, nach seiner Ansicht, zwar kein absolutes, aber doch immerhin ein besseres Maass der Verwandtschaften der Stoffe als die den Umsatz begleitenden Wärmetönungen. Wer aber auch nicht so weit gehen will, die Affinität lieber durch die Contraction als durch die Wärmetönung zu messen, wird anerkennen müssen, dass beide Erscheinungen in einem sehr nahen Zusammenhange mit der inneren Ursache des chemischen Umsatzes stehen. Ueber das Wesen dieses ursächlichen Zusammenhanges sind aber verschiedene Vorstellungen möglich. Die am meisten verbreitete ist wohl die, dass die stär-

---

*) W. Müller-Erzbach (früher „in Perleberg“), Pogg. Ann. 1870, **139**, 287; 1873, **149**, 33; 1875, **154**, 196; Programm No. 606 der Hauptschule zu Bremen, 1879; Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1658; 1881, **14**, 217; 1882, **15**, 1301; 1883, **16**, 758; Wied. Ann. 1881, **13**, 522; Lieb. Ann. 1881, **210**, 196; 1883, **221**. 125.

kere Affinität den Atomen eine grössere Beschleunigung ertheile, diese sie näher zusammenführe und beim Zusammenstosse eine grössere Wärmemenge erzeuge. Es ist aber auch die Vorstellung zulässig, dass die Atome nur darum beim Zusammentreffen Wärme entwickeln, weil ihre gegenseitige Annäherung einen Theil der ihnen vorher eigenthümlichen Bewegungen unmöglich macht, in Folge dessen diese in Wärme umgesetzt werden. Der wichtige Unterschied dieser beiden sonst wenig von einander verschiedenen Auffassungen liegt darin, dass nach der ersteren die Contraction wie die Wärmetönung von der Wechselwirkung der sich verbindenden Stoffe abhängt, während nach der zweiten der Antheil jedes einzelnen Stoffes an beiden Vorgängen von der Natur des anderen unabhängig ist oder doch sein kann.

§ 223.

Eine solche Unabhängigkeit ergiebt sich nun aber in der That aus verschiedenen Beobachtungen, zunächst aus den von Julius Thomsen*) bestimmten Neutralisationswärmen der Säuren und Basen in verdünnten Lösungen. Unter der Voraussetzung, dass Säure, Basis und Salz löslich sei und gelöst bleibe, oder dass die zur Auflösung eines dieser Stoffe verbrauchte oder durch Fällung eines Niederschlages entstehende Wärme in Abzug gebracht werde, ergiebt sich, dass die Neutralisationswärme sowohl mit der Natur der Base wie der Säure veränderlich ist, dass jedoch sehr viele Säuren mit derselben Base und ebenso verschiedene Basen mit derselben Säure gleiche W. T. erzeugen. Der Unterschied der Neutralisationswärmen zweier Säuren ist aber mit wenigen Ausnahmen sehr nahe oder völlig derselbe, durch welche Basis auch die Neutralisation geschehe, und ebenso ist der Unterschied der Neutralisationswärmen zweier Basen unabhängig von der Natur der neutralisirenden Säure.

So giebt z. B. die Neutralisation einer Säure mit Natron auf $2NaOH$ im Mittel etwa 630 Wärmeeinheiten mehr als die durch die aequivalente Menge BaO_2H_2. Die Schwefelsäure giebt für H_2SO_4 3530 bis 3580 W. E. mehr als die aequivalente Menge Salzsäure $2HCl$, Salpetersäure $2HNO_3$, Unterschwefelsäure $H_2S_2O_6$,

*) Pogg. Ann. 1871, **143**, 354 ff.; Thermochemische Untersuchungen, 1882, **1**, 422.

oder Aetherschwefelsäure $2\,AeHSO_4$, und ungefähr 16 000 W. E. mehr als die ihr aequivalente Menge des in verdünnter Lösung einbasischen Schwefelwasserstoffes $2\,HSH$.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass die Neutralisationswärme, welche die Bildung eines Salzes aus Säure und Basis begleitet, sich als die Summe zweier W. T. darstellt, deren eine lediglich durch die Natur der Säure, die andere nur durch die Natur der Basis bestimmt wird. Der Vorgang der Neutralisation erscheint darnach als die Summe zweier ganz bestimmter Zustandsänderungen jedes der beiden sich verbindenden Stoffe und nicht als die Folge einer Wechselwirkung beider, d. i. ihrer gegenseitigen Anziehung oder Affinität. Es wird darnach sehr unwahrscheinlich, dass die Neutralisationswärme aus potentieller Energie chemischer Verwandtschaft entstehe. Dieselbe scheint vielmehr aus ganz bestimmten von der Affinität unabhängigen Aenderungen der Energie hervorzugehen, und zwar vermuthlich der kinetischen Energie, der sich vereinigenden Stoffe. Zwar zeigen nicht alle Säuren und Basen die constanten Differenzen der Neutralisationswärme, besonders etliche schwächere, z. B. die Essigsäure, nicht; doch wird bei ihnen diese nicht anderen Ursprungs sein können, als bei den anderen.

§ 224.

Da die Bildungswärme eines Salzes sich aus der der Säure, der der Basis und der Neutralisationswärme zusammensetzt, so folgt aus dieser Entdeckung Thomsen's weiter*), dass auch die gesammte W. T., welche die Bildung der wässrigen Lösung eines Salzes aus seinen Elementarbestandtheilen begleitet, sich als Summe von zwei constanten Grössen darstellt, deren eine nur von der Natur des Metalles, der andere nur von der der negativen Bestandtheile abhängt.

Nachstehende Tafel enthält die aus Thomsen's Bestimmungen berechneten Werthe dieser Wärmetönungen für 19 Metalle und verschiedene Salze oder salzartige Verbindungen derselben. Die Zahlen gelten für je zwei Aequivalente Metall. Ihre Bedeutung ist aus den Ueberschriften leicht verständlich.

---

*) s. a. Thermochemie **3**, 290, 456, 545.

Bildungswärme der Salze in wässriger Lösung aus den Elementen.

Metall	Chlorid	Bromid	Jodid	Hydrat	Sulfhydrat	Sulfat	Dithionat	Nitrat
	$(\ddot{R}, Cl_2, Aq)$	$(\ddot{R}, Cl_2, Aq)$	$(\ddot{R}, J_2, Aq)$	$(\ddot{R}, O_2, H_2, Aq)$	$(\ddot{R}, S_2, H_2, Aq)$	$(\ddot{R}, S, O_4, Aq)$	$(\ddot{R}, S_2, O_6, Aq)$	$(\ddot{R}, N_2, O_6, Aq)$
Li_2	204500	182620	152200	234880	132240	340220	404670	223830
Na_2	193020	171160	140600	223620	120980	329050	393440	212440
K_2	202340	180460	150040	232920	130280	338260	402710	221920
Mg	186930	165050	134630	—	114880	322590	387610	206300
Ca	187230	165360	134940	217620	115250	322810	387990	206580
Sr	195690	173810	143460	226140	123770	—	396520	215200
Ba	196810	174940	144520	227120	124750	332490	397600	216840
Cu	62710	40830	—	—	—	198370	263540	82230
Ag_2	—	—	—	—	—	162800	227890	46600
Zn	112840	90960	60540	—	—	248500	313770	132330
Cd	96250	75640	47870	—	—	232290	—	116120
Hg	59860	—	—	—	—	—	—	—
Tl_2	76960	—	—	107520	—	212700	—	96360
Sn	81140	—	—	—	—	—	—	—
Pb	75970	54410	—	—	—	—	276770	97890
Mn	128000	106120	75700	—	—	263660	328830	147540
Fe	99950	78070	47650	—	—	235610	—	—
Co	94820	72940	42520	—	—	230480	—	114360
Ni	93700	71820	41400	—	—	229360	—	113240

Das Lithium entwickelt von allen untersuchten Metallen die grösste Wärmemenge, wenn es aus dem metallischen Zustande in ein in Wasser gelöstes Salz übergeführt wird. Seine W. T. übertrifft die entsprechende W. T. der anderen Metalle um die in nachstehender Tafel verzeichneten Grössen.

α, Unterschied der W. T. gegen die des Lithiumsalzes.

Metall	Chlorid	Bromid	Jodid	Hydrat	Sulfhydrat	Sulfat	Dithionat	Nitrat
Li_2	0	0	0	0	0	0	0	0
Na_2	11480	11460	11600	11260	11260	11170	11230	11390
K_2	2160	2160	2180	1960	1960	1960	1960	1910
Mg	17570	17560	17570	—	17360	17630	17060	17530
Ca	17270	17260	17260	17260	16990	17410	16680	17250
Sr	8810	8810	8740	8740	8470	—	8150	8630
Ba	7690	7680	7680	7760	7490	7730	7070	6690
Cu	141790	141790	—	—	—	141850	141130	141600
Ag_2	—	—	—	—	—	177420	176780	177230
Zn	91660	91660	91660	—	—	91720	90900	91500
Cd	108250	106980	104330	—	—	107930	—	107710
Hg	144640	—	—	—	—	—	—	—
Tl_2	127540	—	—	127360	—	127520	—	—
Sn	123360	—	—	—	—	—	—	—
Pb	128530	128210	—	—	—	—	127900	125940
Mn	76500	76500	76500	—	—	76560	75840	76290
Fe	104550	104550	104550	—	—	104610	—	—
Co	109680	109680	109680	—	—	109740	—	109470
Ni	110800	110800	110800	—	—	110860	—	101590

Es übertrifft also die Wärmetönung des Lithiums die eines beliebigen anderen Metalles stets um nahezu dieselbe Grösse, mögen die sonst in die Verbindung eingehenden Elemente sein, welche sie wollen. Das gleiche gilt von den negativen Elementen. Geht z. B. Chlor aus dem gasförmigen Zustande in ein in Wasser gelöstes Chlorid über, so entwickeln zwei Atome desselben durch ihre Verbindung mit zwei Aeq. Metall und Auflösung des Chlorides in Wasser stets etwa 9300^c weniger als 2 Atome N und 6 Atome O, die sich zu Nitrat, und etwa 200200^c weniger als 2 Atome S und 6 Atome O, die sich zu Dithionat desselben Metalles verbinden; und analog verhalten sich die übrigen Elemente. Man erhält daher eine der vorigen ganz ähnliche Tafel durch Zusammen-[illegible]ung der Unterschiede, um welche die Wärmetönungen aller

ze je eines Metalles die eines derselben, z. B. des Chlorides, rtreffen.

β, Unterschied der W. T. gegen die des Chlorides.

	Chlorid	Bromid	Jodid	Hydrat	Sulfhydrat	Dithionat	Sulfat	Nitrat
₂	0	— 21880	— 52300	+ 30380	— 72260	+ 135720	+ 200170	+ 19330
a₂	0	21860	52420	30600	72040	136030	200420	19420
₂	0	21880	52300	30580	72060	135920	200370	19580
g	0	21880	52300	—	72050	135660	200680	19370
a	0	21870	52290	30390	71980	135580	200760	19350
r	0	21870	52230	30450	71920	—	200930	19510
a	0	21870	52290	30310	72060	135680	200790	20030
u	0	21880	—	—	—	135660	200830	19520
n	0	21880	52300	—	—	135660	200930	19490
d	0	21610	48380	—	—	136040	—	19870
l₂	0	—	—	30560	—	135740	—	19400
b	0	21560	—	—	—	—	200800	21920
In	0	21880	52300	—	—	135660	200830	19540
e	0	21880	52300	—	—	135660	—	—
o	0	21880	52300	—	—	135660	—	19540
Vi	0	21880	52300	—	—	135660	—	19540

Die in gleicher Zeile oder Spalte der beiden letzten Tafeln rzeichneten Differenzen sind nahezu gleich. Die kleinen Unterhiede, welche sie zeigen, liegen meist innerhalb der Fehlergrenzen r Beobachtung; jedoch nicht alle. Beim Kadmium variiren e Differenzen der Neutralisationswärme verschiedener Säuren*) id demnach auch die der gesammten Bildungswärme der Salze. uch die Abweichung, welche das Bleinitrat zeigt, ist das unmittelre Ergebniss der Beobachtung, dass Bleioxyd mit Salpetersäure ehr Wärme entwickelt als mit Salzsäure**), während beide Säuren nst gleiche Neutralisationswärmen geben. Auch das Dithionat s Bleies bildet bei etwas anderer Berechnung eine Ausnahme. ie Neutralisationswärme dieser Säure gegen Natron wurde gleich r Salzsäure und der Salpetersäure gefunden***). Setzt man sie r Bleioxyd gleich der der ersteren, so wird die in der Tafel aufeführte Zahl erhalten; nimmt man sie mit Thomsen†) gleich

*) J. Thomsen, Thermochemie **3**, 279, 545 ff.

) Daselbst **1, 378, 386, 444; **3**, 328 ff.

***) Daselbst **1**, 174.

†) Daselbst **3**, 519.

der der Salpetersäure an, so wird die Bildungswärme des Dithionates $= 279110^c$, welche Zahl ebenfalls aus der regelmässigen Reihe herausfällt.

Unter der vielleicht nicht zu kühnen Voraussetzung, dass die gefundene Regelmässigkeit auch für die noch nicht untersuchten Salze derselben Metalle und Säuren gelte, kann man in ähnlicher Weise, wie man aus den ein für alle mal bestimmten Aequivalentgewichten der Säuren und Basen die Zusammensetzung ihrer Neutralsalze ermittelt, durch Addition der in Tafel α und β verzeichneten Differenzen zu der zum Maassstabe aller genommenen W. T. des Chlorlithiums die Wärmetönungen wenigstens angenähert berechnen, welche die Bildung der Salze in wässriger Lösung begleiten.

Bezeichnen wir mit $\alpha\,(R)$ die einem Metalle und mit $\beta\,(Q)$ die den Bestandtheilen einer Säure angehörigen Wärmetönungen, so wird die mit der Bildung und Auflösung des Salzes RQ verbundene W. T. dargestellt durch:

$$(R\,,\,Q\,,\,Aq) = (Li_2\,,\,Cl_2\,,\,Aq) - \alpha\,(R) + \beta\,(Q)\,.$$

Wenn z. B. aus 1 Atom Ni oder Co, 2 Atomen S und 6 Atomen O sich unterschwefligsaures Salz bildet und in Wasser auflöst, so geschieht dies mit den Wärmetönungen:

$$(Co\,,\,S_2\,,\,O_6\,,\,Aq) = 204500^c - 109680^c + 200800^c = 295620^c$$
$$(Ni\,,\,S_2\,,\,O_6\,,\,Aq) = 204500^c - 110800 + 200800 = 294500^c,$$

welche Zahlen sich von der Wahrheit nicht weit entfernen werden.

Für die Salze im starren Zustande sind die Verhältnisse weniger einfach, und auch in Lösung zeigen manche Salze, besonders die schwächerer Säuren und Basen nicht die gleichen Regelmässigkeiten ihrer Bildungswärme, was vielleicht auf eine abweichende Constitution ihrer Lösungen zurückzuführen ist.

§ 225.

Ganz ähnliche Anhaltspunkte für die nähere Erkenntniss des Vorganges der Neutralisation haben die volumchemischen Versuche W. Ostwald's*) geliefert. Derselbe löste Säuren und Basen in so viel Wasser, dass die Lösung jedes in Grammen gewogenen

---

*) Volumchemische Studien, Magister-Dissertation, Dorpat, 1877; Doctor-[illegible]ation 1878; Pogg. Ann. 1876, Erg. Bd. 8, S. 154; Journ. f. prakt. Chemie, [illegible] eine Reihe von Abhandlungen.

Aequivalentes ein Kilogramm wog, mischte diese Lösungen und bestimmte die Volumänderungen, welche sie erfuhren. Diese wurde positiv gerechnet, wenn Ausdehnung, negativ, wenn Zusammenziehung stattfand. Es stellte sich heraus, dass die die Neutralisation begleitende Volumänderung sowohl mit der Natur der Säure wie der Basis veränderlich ist. Variirt man aber bei gleichbleibender Säure die Basis, so findet man für zwei verschiedene Basen stets denselben Unterschied der Ausdehnung, welches auch die Natur der neutralisirten Säure sei, und ebenso ist die Differenz der die Neutralisation zweier Säuren begleitenden Ausdehnungen unabhängig von der Natur der neutralisirten Base. In nachstehender Tafel sind unter den Ueberschriften Kali, Natron, Ammoniak die Ausdehnungen angegeben, welche die Lösungen der in der ersten Spalte aufgeführten Säuren bei der Neutralisation durch die genannten Basen erfahren, und daneben die für alle Säuren sich nahezu gleich bleibenden Unterschiede dieser Ausdehnungen.

	Kali	K—Na.	Natron	Na—Am.	Ammoniak	K—Am.
Salpetersäure	+ 20,05	0,28	+ 19,77	26,21	— 6,44	26,49
Jodwasserstoff	+ 19,80	0,26	+ 19,54	25,28	— 6,44	26,24
Bromwasserstoff	+ 19,63	0,29	+ 19,34	25,90	— 6,56	26,19
Salzsäure	+ 19,52	0,28	+ 19,24	25,81	— 6,57	26,09
Trichloressigsäure	+ 17,36	0,29	+ 17,07	25,73	— 8,66	26,02
Dichloressigsäure	+ 12,95	0,25	+ 12,70	25,67	— 12,97	25,92
Ameisensäure	+ 12,36	0,21	+ 12,15	25,74	— 13,59	25,95
Monochloressigsäure	+ 10,85	0,23	+ 10,63	25,72	— 15,09	25,94
Glycolsäure	+ 9,62	0,10	+ 9,52	26,01	— 16,49	26,11
Essigsäure	+ 9,52	0,23	+ 9,29	25,55	— 16,26	25,78
Milchsäure	+ 8,27	0,14	+ 8,13	25,87	— 17,74	26,01
Propionsäure	+ 7,83	0,15	+ 7,68	25,50	— 17,82	25,65
Buttersäure	+ 6,98	0,14	+ 6,84	25,47	— 18,63	25,61
Isobuttersäure	+ 6,30	0,13	+ 6,17	25,44	— 19,27	25,57
	Mittel	0,21		25,75		25,97

Die folgende Tafel giebt an, um wie viel die die Neutralisation der verschiedenen Säuren begleitende Ausdehnung die der Isobuttersäure, d. i. die kleinste von allen, übertrifft. Man sieht, dass auch diese Differenz von der Natur der neutralisirenden Basis nahezu unabhängig ist.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Salpetersäure	13,74	13,60	12,83	13,39
Salzsäure	13,22	13,07	12,70	13,00
Trichloressigsäure	11,06	10,89	10,60	10,85
Dichloressigsäure	6,65	6,53	6,30	6,49
Monochloressigsäure ...	4,55	4,45	4,18	4,39
Essigsäure	3,22	3,11	3,01	3,11
Milchsäure	1,97	1,96	1,53	1,82
Propionsäure	1,53	1,50	1,45	1,49
Buttersäure	0,68	0,67	0,64	0,66

Bezeichnen wir die kleinste der durch Neutralisation entstehenden Ausdehnungen, die der Isobuttersäure mit a und die durch das Ammoniak bewirkte mit b, so ist

$$a + b = -19{,}27\,;\; b = -(a + 19{,}27)\,.$$

Aus den oben angegebenen Mittelwerthen der Differenzen ergiebt sich darnach die Neutralisationsausdehnung für

Kali: $b + 25{,}97 = 25{,}97 - 19{,}27 - a = 6{,}70 - a\,,$
Natron: $b + 25{,}75 = 25{,}75 - 19{,}27 - a = 6{,}48 - a\,,$

ferner für die Säuren:

Salpetersäure	$a + 13{,}39$
Salzsäure	$a + 13{,}00$
Trichloressigsäure	$a + 10{,}85$
Dichloressigsäure	$a + 6{,}49$
Monochloressigsäure	$a + 4{,}39$
Essigsäure	$a + 3{,}01$
Milchsäure	$a + 1{,}82$
Propionsäure	$a + 1{,}49$
Buttersäure	$a + 0{,}66$
Isobuttersäure	a

Da die Constante a in allen diesen Ausdrücken vorkommt, so können wir sie nicht bestimmen, auch nicht einmal angeben, ob sie positiv oder negativ ist, also eine Ausdehnung oder eine Zusammenziehung darstellt. Aber auch ohne ihre Kenntniss erhalten wir über den Vorgang der Neutralisation einige nicht unwichtige Aufschlüsse. Das bemerkenswertheste Ergebniss der betrachteten Zahlen ist, dass bei der Salzbildung jede Säure und jede Basis einen ganz bestimmten, in allen Fällen sich vollständig oder doch bis auf ganz kleine Unterschiede gleichbleibenden Einfluss auf das

lumen der Lösung ausübt, so dass dessen Aenderung sich aus der die Basis und der für die Säure charakteristischen Ausdehnung er Contraction) zusammensetzt.

Da nun Ostwald an den durch die Neutralisation bewirkten nderungen des Lichtbrechungsvermögens ganz ähnliche Wahrhmungen wie an denen der Raumerfüllung gemacht hat, so schliesst dass die Salzbildung aus Säure und Basis zu denjenigen chemischen rgängen gehöre, bei welchen „die durch den Verbindungsrgang veranlasste Aenderung der physikalischen Eigenhaften einen constanten Werth hat für jeden Bestandeil, der in die Verbindung tritt, und also unabhängig t von den anderen Bestandtheilen, mit denen der erste ch verbindet."

Ostwald macht zugleich darauf aufmerksam, dass die auf s Aequivalent berechnete Neutralisationswärme meist um so össer ist, je geringer die Ausdehnung oder je grösser die Contraction , welche die Neutralisation begleitet. Es ist z. B. für einige ganische Säuren:

	Ausd. d. Neutr. mit		Neutral.
	KOH	NH_3	W.*)
Ameisensäure......	+ 12,36	— 13,60	13 380
Essigsäure..........	+ 9,52	— 16,26	13 330
Propionsäure......	+ 7,83	— 17,82	13 400
Buttersäure......	+ 7,01	— 18,63	13 660
Valeriansäure......	—	—	13 980

Aehnliches gilt auch für manche anorganische Säuren, z. B. r je ein Aequivalent

Säure	Ausd. d. Neutr. mit		Neutr. W.
	KOH	NH_3	(Thomsen 1869.)
HNO_3	+ 20,05	— 6,44	13 620 cal.
HCl	+ 19,52	— 6,57	13 740 „
$\frac{1}{2} H_2SO_4$	+ 11,90	— 14,35	15 690 „
HF	—	—	16 270 „

Indessen gilt diese Regel nicht so allgemein, dass man behaupten önnte, die Neutralisationswärme sei stets um so grösser, je geringer

*) Berthelot, Ann. chim. phys. [5], 1875, 6, 326.

die Ausdehnung. Die angeführten Beispiele zeigen aber, dass, wie schon oben erwähnt, beide in einem sehr nahen Zusammenhange stehen.

Diese verschiedenen merkwürdigen Beobachtungen Thomsen's und Ostwald's beziehen sich zwar zunächst nur auf die Neutralisation der Säuren und Basen und die Bildung der Salze in verdünnter wässriger Lösung, erlauben aber sehr viel weiter gehende allgemeine Schlussfolgerungen. Da die Vorgänge, welche die Salzbildung begleiten, die Wärmetönung, die Aenderung des Volumens und der Lichtbrechung u. s. w., sich aus zwei Theilen zusammensetzen, deren einer nur von der Natur des positiven, der andere nur von der der negativen Bestandtheile abhängt, deren jeder aber unabhänging vom anderen ist, so können diese Vorgänge nicht die Wirkung einer Wechselbeziehung der sich verbindenden Stoffe, also nicht der Affinität sein. Denn wäre die Stärke der Verwandtschaft von Einfluss, so könnte z. B. das Chlor nicht stets den gleichen Beitrag zur Wärmetönung liefern, möge es sich nun mit Kalium oder mit Kupfer u. s. w. verbinden.

Wir müssen vielmehr die Sache so auffassen, dass jedes Element im isolirten Zustande und ebenso jede Säure, jede Base ein bestimmtes Quantum Energie enthält, welches beim Eintritte in eine Verbindung verfügbar und theils zur Aenderung der Disgregation verbraucht, theils als Wärme entwickelt wird. Diese Energie wird von der Affinität nicht erzeugt, sondern nur ausgelöst. Indem die chemische Verwandtschaft die Verbindung der Stoffe veranlasst, wirkt sie wie ein Funke, der ein Pulverfass entzündet und damit zwar die Explosion veranlasst, aber keinen Einfluss auf die Stärke derselben übt, welche vielmehr allein von der Menge des vorhandenen Pulvers bestimmt wird.

§ 226.

Diese dem Anhänger altüberlieferter Ansichten ohne Zweifel unerwartete, aber unabweisbare Folgerung mahnt zur Vorsicht in der Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhange der die chemischen Umsetzungen begleitenden Wärmetönungen mit der Affinität der Atome zu einander. Diese Frage ist in den letzten Jahren viel erörtert und besonders auf Grund der Vorstellung, dass die Affinität eine den Atomen innewohnende Anziehungskraft und die Wärmetönung die Umwandlung der potentiellen Energie dieser

Kraft in kinetische sei, die Ansicht entwickelt worden, dass, wenn die Atome sich im Sinne der stärkeren Affinitäten bewegen, stets positive Wärmetönung eintreten müsse, wo nicht andere, neben den chemischen Umsetzungen stattfindende Vorgänge dies verhindern. Da von diesem Gesichtspunkte aus die stärkere Affinität, als Anziehung betrachtet, nothwendig die grössere Wärmetönung geben muss, so hat die Ansicht viel Anklang gefunden, dass die Atome, wenn sie nur der Wirkung ihrer eigenen Kräfte unterliegen, stets diejenigen Verbindungen bilden, deren Entstehung mit der grössten Wärmeentwickelung verbunden ist. Dies scheint in der That in vielen Fällen zuzutreffen; dass es aber eine Regel von allgemeiner Gültigkeit sei, hat bis jetzt niemand ganz bestimmt zu behaupten gewagt, obschon eine solche Regel einleuchtend und bestechend erscheinen konnte. Da die Beobachtung gar nicht selten auf chemische Vorgänge trifft, welche von einem Wärmeverbrauch begleitet sind, ohne dass dieser in allen Fällen auf nebenher laufende physikalische Vorgänge sich zurückführen liesse, so sind die Autoren, welche sich mit dieser Frage beschäftigt haben, in ihren Aussprüchen meist vorsichtig gewesen.

Julius Thomsen stellte 1853*) den Satz auf, den er 1873**) wieder abdrucken liess:

> „Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von „rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwickelung „begleitet.“

Alexander Naumann sprach 1869***) seine Ansicht dahin aus, dass

> „mit wenigen, eine anderweite Erklärung gestattenden Aus„nahmen, diejenigen chemischen Umsetzungen, welche für „sich unter Wärmebindung vor sich gehen müssten, so zu „sagen indirekte sind, d. h. nur gleichzeitig und in nothwendigem Zusammenhange mit anderen unter bedeutenderer „Wärmeentbindung vor sich gehenden Umsetzungen statt„haben.“

Erheblich weiter ging Berthelot†), indem er die Regel gab:

> „Jede chemische Veränderung, welche sich ohne Da„zwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach

*) Pogg. Ann. 1854, **92**, 34 ff.

) Ber. d. d. chem. Ges. 1873, **6, 425.

***) Lieb. Ann. 1869, **151**, 158.

†) Essai de mécanique chimique, fondé sur la thermochimie, **2**, 421, 1879.

„der Erzeugung desjenigen Körpers oder desjenigen Systemes „von Körpern, welche die meiste Wärme entwickeln.“

Diese Sätze sind in einigen neueren Lehrbüchern noch etwas schärfer und weniger zurückhaltend formulirt worden. Sie wurden von B. Rathke*) einer ebenso gründlichen als objektiven Kritik unterzogen, welche ihre Geltung und Tragweite nicht unerheblich einschränkte, und zwar besonders die des von Berthelot behaupteten und als „principe du travail maximum“ bezeichneten Satzes.

Nach den in §§ 223 und 224 gegebenen Erörterungen kann keiner dieser Sätze die Geltung eines Axioms beanspruchen, das keines Beweises bedürfte. Aber selbst wenn man sich auf den Boden jener, meines Erachtens unhaltbaren früheren Anschauung stellt, hängt die Tragweite des einen wie des anderen wesentlich von der Bedeutung einiger in ihnen enthaltenen Ausdrücke ab; die des Thomsen'schen von dem Umfange des Begriffes einer „Wirkung von rein chemischer Natur“; die der Berthelot'schen von dem Sinne der Worte „strebt nach etc.“ (tend vers la production etc.). Wenn man unter „Wirkungen rein chemischer Natur“ nur solche versteht, welche ohne Mitwirkung physikalischer Kräfte eintreten, so fallen durch die Wärme bewirkte Zersetzungen, bei welchen die kinetische Energie der Wärme die Arbeit einer Trennung verbundener Atome leistet, nicht unter die Kategorie rein chemischer Wirkungen. Dies widerspricht jedoch dem herrschenden Sprachgebrauche, nach welchem sowohl die Bildung einer Verbindung als ihr Zerfall als chemische Vorgänge angesehen werden.

Während somit die Verschiedenheit der Ansichten über den von Thomsen aufgestellten Satz auf Definitionen hinausläuft, geht sie bezüglich der Berthelot'schen Lehre sehr weit in die Sache selbst hinein. Mag man immerhin zugeben, dass ein gewisses Streben nach Bildung der die meiste Wärme entwickelnden Verbindung vorhanden sei oder doch vorhanden gedacht werden könne, so muss man zugleich einräumen, dass in unzähligen Fällen dieses Streben nicht zur Geltung komme, oft auch nicht einmal andeutungsweise wahrgenommen werde. Berthelot hat eine grosse Zahl der Fälle, welche dem Satze widerstreben, eingehend besprochen, um die Ausnahmen zu erklären und damit die Gültigkeit des Satzes zu erweisen. Wenn ihm das auch in manchen Fällen gelungen ist, so musste er in zahlreichen anderen den Thatsachen Gewalt

*) Ueber die Principien der Thermochemie und ihre Anwendung, Halle [illegible] Abh. d. Naturf. Ges. zu Halle, Bd. 15; Wiedemann, Beiblätter 1881, 5, 183.

anthuen und ihnen willkürliche Deutungen unterlegen, die gar nicht selten zu offenbaren Widersprüchen führten. Indem ich bezüglich des im einzelnen geführten Nachweises dieser Verhältnisse auf Rathke's Kritik verweise, will ich hier von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus darthuen, dass es sehr viele Fälle von chemischen Umsetzungen giebt und geben muss, für welche Berthelot's Lehrsatz nicht zutrifft und nicht zutreffen kann.

§ 227.

Dieser Lehrsatz schliesst zwei Gedanken ein: 1) dass die Atome sich stets, wenn sie nicht durch äussere Kräfte gehindert werden, im Sinne der stärkeren Affinitäten bewegen, und 2) dass eine Bewegung in diesem Sinne stets eine positive Wärmetönung erzeuge. Diese beiden Theile des Salzes gehören nicht nothwendig zusammen.

Der erste ist der Ausfluss einer veralteten Anschauung, nach welcher die Atome als ruhende Massentheilchen gedacht wurden. Betrachten wir sie als solche und setzen wir voraus, dass ihre wechselseitigen Anziehungen (Affinitäten) nach irgend welchem Gesetze, jedenfalls aber sehr rasch mit wachsender Entfernung abnehmen, so werden zwei Atome A und B, die wir der Einfachheit wegen einwerthig annehmen, sobald sie einander so weit genähert werden, dass die Anziehungen wirksam sind, sich gegen einander hinbewegen und beim Zusammenstosse ihre potentielle Energie vollständig in kinetische verwandeln, welche ganz oder z. Th. die Form von Wärme annehmen kann. Kommt jetzt ein drittes Atom C in die Nähe, dessen Affinität zu A die von B übertrifft, so wird trotz dem so lange keine Umsetzung eintreten, als die Anziehung zwischen A und C, des grösseren Abstandes wegen, kleiner bleibt als die zwischen A und B. Kommt aber C hinreichend nahe, so wird es sich mit A verbinden und, da A, wie angenommen, einwerthig ist, B aus der Verbindung abscheiden. Die jetzt entstehende kinetische Energie (Wärme) ist aequivalent der potentiellen zwischen A und C bestandenen, vermindert um den Betrag der Arbeit, welche zur Trennung von A und B aufzuwenden ist. Eine Zersetzung der Verbindung AC durch B wäre unter diesen Umständen völlig ausgeschlossen. Es würde stets das stärkere Atom das schwächere austreiben, sobald es der Verbindung hinreichend nahe käme, von diesem aber nicht ausgetrieben werden, und Berthelot's Satz würde unbedingte Geltung haben.

Die zu Grunde gelegte Vorstellung entspricht aber durchaus nicht dem wirklichen Verhalten der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Die Atome und Molekeln sind nicht ruhende, sondern sehr lebhaft bewegte Massentheilchen, und zwar hat jede Molekel nicht nur als Ganzes, sondern die einzelnen Theile, die Atome, haben noch besondere Bewegungen, welche jedoch in so weit begrenzt sind, dass sich keines von ihnen von den anderen beliebig weit entfernen kann. Form und Intensität der Bewegungen der Molekeln wie der Atome hängt, ausser von der stofflichen Natur, in erster Linie von der Temperatur ab und ausserdem, wenigstens sehr häufig, wenn nicht immer, auch von dem Raume, welcher einer bestimmten Quantität des Stoffes dargeboten ist. Ueber die Form der Molekularbewegungen können wir einige ziemlich sichere Angaben machen, besonders über die in § 13—15 besprochene der Gase und Dämpfe; von anderen Formen derselben wissen wir erheblich weniger. Welche Formen die Atombewegungen innerhalb der Molekeln haben mögen, ist uns so gut wie völlig unbekannt. Wir dürfen aber a priore behaupten, dass Molekular- wie Atombewegungen entweder von der Art sind, dass ihre lebendige Kraft sich stets gleich bleibt, oder von der Art, dass diese auf Kosten vorhandener s. g. Spannkraft oder potentieller Energie abwechselnd zu- und abnimmt. Ersterer Fall würde z. B. vorliegen, wenn ein Atom um sich selbst oder mehrere um einander oder um den gemeinsamen Schwerpunkt in kreisförmigen Bahnen rotirten, letzteres dagegen, wenn die Bahnen nicht kreisförmig, z. B. elliptisch wären, oder mehrere Atome gegen einander hin und her gehende Bewegungen ausführten, etwa wie eine Eisenkugel zwischen den Polen eines starken Magneten pendelt, wenn sie senkrecht gegen deren Verbindungslinie mitten zwischen dieselben hineingerollt wird. Mag man sich was immer für Vorstellungen von diesen Bewegungen machen, so werden doch stets solche die grösste Wahrscheinlichkeit haben, bei welchen abwechselnd ein Theil der kinetischen Energie in potentielle und diese wieder in kinetische übergeht, also, mit anderen Worten, Bewegungen, welche die sich gegenseitig anziehenden Atome einander bald nähern, bald etwas weiter entfernen. Dass derartige Bewegungen die Regel bilden, ergiebt sich u. a. auch aus den oben besprochenen zersetzenden Wirkungen der Wärme.

Sind aber die Bewegungen der Atome in der Molekel von der angegebenen Art, so muss auch die Zersetzbarkeit derselben bald grösser, bald kleiner sein, je nach der relativen Lage, in

welcher sich die Atome im Augenblicke befinden. Es ist daher theoretisch sehr wohl denkbar, dass eine und dieselbe Molekel durch die Wirkung einer und derselben anderen Substanz in einem Falle zerlegt wird, im anderen nicht, ohne dass wir einen Unterschied in den äusseren Bedingungen, besonders der Temperatur wahrzunehmen vermögen.

Betrachten wir nun wieder als einfachstes Beispiel eine aus zwei einwerthigen Atomen bestehende Molekel AB und ein dieser begegnendes isolirtes Atom C, beide, der Einfachheit wegen, im Gaszustande, also mit grosser Geschwindigkeit geradlinig sich bewegende Massentheilchen, so können bei einem Zusammenstosse von AB mit C verschiedene Wirkungen eintreten. Einer der möglichen Fälle ist der, dass, während A und B sich möglichst weit von einander entfernt, also ihre kinetische z. Th. in potentielle Energie umgesetzt haben, C mit seiner grossen Geschwindigkeit so auf A stösst, dass es dieses ganz aus der Wirkungssphäre von B hinauswirft und nun sich selbst mit A verbindet. Dabei wird ein Theil der lebendigen Kraft von C zur Ueberwindung der Affinität von A zu B verbraucht, dann aber wieder Wärme oder eine andere Form kinetischer Energie aus der Affinität zwischen A und C erzeugt. Ob nach der Umsetzung die kinetische Energie des ganzen aus den drei Atomen gebildeten Systemes grösser oder kleiner ist als vorher, hängt davon ab, ob C oder B bei seiner Verbindung mit A mehr Wärme entwickelt: Zum Zustandekommen der Umsetzung ist es aber offenbar nicht nöthig, dass

$$(A\,,\,C) > (A\,,\,B)$$

sei, da C an lebendiger Kraft zusetzen kann, was ihm an Affinität abgeht. Die Temperatur wird nach dem Umsatze niedriger sein als vorher; aber dies macht den Vorgang nicht unmöglich.

§ 228.

Gehen wir nun aber von der Betrachtung weniger isolirt gedachter Atome zu der grösserer Massen über, so erscheint der eben geschilderte Fall nur als einer unter zahllosen anderen möglichen. Für das endliche Ergebniss der Wechselwirkung wird es entscheidend sein, ob er überhaupt, ob er selten oder häufig vorkommen kann, und besonders, ob er häufiger sein wird als der entgegengesetzte, die Verdrängung von C aus der Verbindung AC durch B.

Man könnte nun versucht sein zu glauben, dass, wenn die Affinität

$$(A , B) > (A , C)$$

ist, der Umsatz

$$AC + B = AB + C$$

leichter und daher häufiger eintreten müsse als der umgekehrte

$$AB + C = AC + B ,$$

so dass jede etwa entstehende Quantität der Verbindung AC alsbald wieder zersetzt werden würde und schliesslich der den stärkeren Verwandtschaften entsprechende Umsatz die Oberhand gewinnen müsste. Diese Annahme ist aber theoretisch durchaus nicht nothwendig, da die Möglichkeit und Leichtigkeit der Umsetzung nicht allein von der Stärke der Affinität, sondern auch noch von anderen Eigenschaften der Atome und Verbindungen und den äusseren Umständen abhängt. Geht man etwas näher in die Betrachtung des Vorganges ein, so findet man, dass zum Zustandekommen des Umsatzes es nicht genügt, dass die Theilchen bei ihren lebhaften Bewegungen überhaupt zusammentreffen; sondern es wird wesentlich auf die Art des Zusammenstosses ankommen. Gesetzt z. B., C könne sich in jeder beliebigen Lage mit A verbinden, B aber nur, wenn sich ihm A von einer bestimmten Seite nähert, so wird sich AC rascher bilden können als AB. Jedes bei den Zusammenstössen isolirte A wird daher bald ein C finden, mit dem es sich verbindet, während es vielleicht hundertmal mit einem B zusammentreffen kann, ehe sich nur einmal die Verbindung AB zurückbildet.

Dieser Fall wird bei isolirten Atomen vielleicht selten vorkommen, um so häufiger aber bei Verbindungen aus mehren Atomen, den zusammengesetzten Radicalen, die ein aufzunehmendes Atom nur auf einer bestimmten Seite anzulagern vermögen. Es würde keinen Zweck haben, Betrachtungen dieser Art noch weiter auszuführen; es genügt vielmehr der Hinweis, dass der chemische Umsatz ein verwickelter, mannichfachen Bedingungen unterworfener Vorgang ist, der nicht einseitig und allein durch die sogenannte Affinität geregelt wird.

In der That ergeben zahlreiche Beobachtungen, wie im folgenden Abschnitte näher ausgeführt werden soll, dass sehr häufig eine chemische Umsetzung von ihrem geraden Gegentheile begleitet ist, gleichzeitig Verbindung und Zersetzung neben einander und unter gleichen äusseren Bedingungen stattfinden; also neben dem im Sinne der stärkeren Affinitäten verlaufenden auch der entgegen-

gesetzte Umsatz, welchen die schwächeren zu bewirken streben, so dass niemals der von den stärkeren Affinitäten erstrebte Zustand vollständig erreicht wird.

Man könnte nun zwar sagen, wenn

$$(A\,,B) > (A\,,C)$$

sei, so geschehe die Umsetzung

$$AC + B = AB + C$$

durch die Affinität; die umgekehrte neben ihr stattfindende

$$AB + C = AC + B$$

aber durch die Wirkung der Wärme, also einer äusseren Ursache. Das wäre aber kaum etwas anderes als ein Spiel mit Worten; denn ohne Wärme treten sehr wenige, vielleicht gar keine Umsetzungen ein. Wirkt aber die Wärme zu beiden Umsetzungen mit, so ist es mindestens willkürlich zu sagen, die erste geschehe durch die Affinität unter Beihülfe der Wärme, die zweite durch die Wärme, welche der schwächeren Affinität von C gegen B zu Hülfe komme. Wollte man die Wärme, welche die auf einander einwirkenden Stoffe als Molekularbewegung besitzen, als „fremde Energie" bezeichnen, so gäbe es vielleicht gar keine „chemische Veränderung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht"; jedenfalls könnte sie nur beim absoluten Nullpunkte, bei -273^0 C beobachtet werden.

§ 229.

Der zweite in dem Berthelot'schen Lehrsatze enthaltene Gedanke, dass die Befriedigung der stärkeren Affinitäten stets mit einer grösseren positiven Wärmetönung verbunden sei, ist kaum jemals in Zweifel gezogen, sondern fast allgemein als selbstverständlich und von vorn herein einleuchtend anerkannt worden, obschon ein zwingender Grund für die Nothwendigkeit einer solchen Annahme gar nicht aufzufinden ist. Es sind wesentlich theoretische Gründe gewesen, welche zu der Aufstellung dieses Satzes geführt haben, der in derselben Allgemeinheit aus den Beobachtungen nicht hätte abgeleitet werden können.

So sehr ich stets für den Werth der Hypothesen und Theorien und den Nutzen selbst der unrichtigen eingetreten bin*), und so bereitwillig ich anerkenne, dass ohne die jenem Satze zu Grunde

*) S. das Schlusswort zur ersten Auflage, das in allen folgenden wieder abgedruckt wurde.

liegenden theoretischen Anschauungen das reiche experimentelle Material an thermo-chemischen Beobachtungen, über das wir verfügen, wahrscheinlich noch nicht gewonnen sein würde, so glaube ich doch, dass augenblicklich Gefahr besteht, es möchte durch Dogmatisirung dieses Satzes, welcher weder theoretisch unanfechtbar, noch experimentell bewiesen ist, die unbefangene Beurtheilung der Thatsachen beeinträchtigt, und dadurch der Fortschritt unserer Erkenntniss gehemmt werden.

Die Anschauungen, aus denen dieser und andere Grundsätze der Thermochemie hervorgegangen sind, stammen aus der Zeit, in welcher die Erscheinungen der Molekularphysik und der Chemie durchweg als statische Zustände, als Gleichgewichtslagen ruhender, mit Anziehungskräften begabter Theilchen betrachtet wurden. Seither aber haben sich die Anschauungen wesentlich geändert; die kinetischen Theorien beherrschen das Feld und haben uns früher nicht geahnte Einblicke in das Wesen der Materie verschafft. Mit der kinetischen Auffassung ist aber, wie oben (§ 227) gezeigt wurde, die Lehre vom Gleichgewichte der Affinitäten ruhender Atome nicht verträglich, und die Betrachtung der Wirkung der Affinitäten ohne die der Atombewegungen, insbesondere der Wärme, eine Fiction, welche auf keinen in der Wirklichkeit vorkommenden Fall anwendbar ist. Müssen aber diese Bewegungen berücksichtigt werden, so ist auch zu untersuchen, welcher Antheil an den beobachteten Wärmetönungen auf sie, und welcher auf die potentielle Energie der hypothetischen Affinitätskräfte zurückzuführen ist.

Die in §§ 224—226 mitgetheilten Thatsachen machen es aber im höchsten Grade zweifelhaft, ob die Atome überhaupt mit anziehenden Kräften, also mit potentieller Energie begabt sind, und ob nicht vielmehr die ganze kinetische Energie, welche sie herzugeben vermögen, als solche bereits ihnen eigen ist. Ist dies der Fall, so bedarf aber die ganze Auffassung vom Wesen der Affinität, aus welcher jene thermochemischen Lehrsätze hervorgingen, einer radicalen Umwandlung, und es kann nur noch von kinetischer, aber nicht mehr von potentieller Energie die Rede sein.

Angesichts dieser zweifelhaften Stellung jener Lehrsätze scheint es geboten, sie als der Prüfung bedürftige Probleme zu behandeln und unbefangen zu untersuchen, welche chemischen Umsetzungen mit positiver, welche mit negativer Wärmetönung verbunden sind. Diesen Weg hat schon vor Jahren Julius Thomsen als den einzig richtigen vorgezeichnet, indem er sagte*):

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1873, **6**, 428.

„In den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft „werden oft scheinbar sehr einfache Gesetze entdeckt; eine „genaue Prüfung derselben durch die Erfahrung führt dann „aber bald zu Anomalien, deren Ursachen theils in fehler-„haften Beobachtungen, theils in Unvollständigkeit der „Gesetze zu suchen sind. So ist es mir in diesem Falle „gegangen. Die einfachen Gesetze der Thermochemie ent-„sprachen in so zahlreichen Fällen den direkten Beobachtungen, „dass ich stets fest davon überzeugt gewesen bin, dass sie „der Wahrheit sehr nahe liegen müssten. Ein fortgesetztes „Studium der Phänomene zeigte aber viele Anomalien, und „bald wurde es durch meine eigenen Untersuchungen deutlich, „dass die älteren Untersuchungen theilweise zu ungenau „waren, um eine wahre Stütze der Theorie sein zu können, „Anstatt mich nun in werthlose Speculationen über die „Ursachen der Anomalien zu vertiefen, wählte ich den be-„schwerlicheren, aber bedeutend sichereren Weg, durch eine „umfassende experimentelle Arbeit ein ganz neues und zu-„verlässliches Material zu sammeln."

Diesen vorsichtigen Gang zu verlassen ist die Wissenschaft auch heute, zehn Jahre später, noch nicht in der Lage. Es ist nicht ihre Aufgabe, die Ausnahmen der vermeintlichen Gesetze hinwegzudeuten, sondern unbefangen festzustellen, in welchen Fällen die vermuthete Regel zutrifft, wo positive, wo negative Wärmetönung auftritt, und wo endlich wirklich die grösstmögliche Wärme entwickelt wird, welche die in Wechselwirkung tretenden Stoffe zu liefern im Stande sind. Je sorgfältiger dies geschieht, desto mehr werden wir uns der Erkenntniss derjenigen Regeln und Gesetze nähern, welche an Stelle der jetzt angenommenen treten müssen.

§ 230.

Prüfen wir nun aber ohne vorgefasste Meinung die Beobachtungen, so finden wir die Vermuthung, dass der stärkeren Affinität die grössere Wärmeentwickelung entspreche, durchaus nicht überall bestätigt.

Es wird z. B. nicht leicht jemand etwas einwenden wollen, wenn wir derjenigen Säure die grössere Affinität zuschreiben, welche in aequivalenter Menge mit einer anderen gleichzeitig und unter gleichen äusseren Bedingungen auf ein Aequivalent einer Basis einwirkend sich eines grösseren Antheiles der letzteren zu be-

mächtigen vermag. Die nach dieser Definition stärkere Säure ist aber keinesweges immer diejenige, welche bei ihrer Neutralisation eine grössere Wärmemenge liefert. Im Gegentheile ist eine grosse Zahl von Beispielen bekannt, in welchen gerade die die grösste Neutralisationswärme liefernden Säuren aus ihren Salzen mehr oder weniger vollständig von solchen ausgetrieben werden, welche eine erheblich kleinere Neutralisationswärme liefern. Nachstehende Tafel enthält die nach der Grösse ihres Zahlenwerthes geordneten Neutralisationswärmen einer Reihe ein- und zweibasischer Säuren nach Thomsen's*) Bestimmungen, sämmtlich auf 2 Aeq. Natron *(2NaOH)* berechnet.

Neutralisationswärmen der Säuren.

Flusssäure	$2\,H \cdot F$	32 540c
Schwefelsäure	$H_2 \cdot S\,O_4$	31 380
Selensäure	$H_2 \cdot Se\,O_4$	30 390
Unterphosphorigsäure	$2\,H \cdot P\,H_2O_2$	30 320
Dichloressigsäure	$2\,H \cdot C_2\,H\,Cl_2O_2$	29 660
Schwefligsäure	$H_2 \cdot S\,O_3$	28 970
Metaphosphorsäure	$2\,H \cdot P\,O_3$	28 760
Monochloressigsäure	$2\,H \cdot C_2\,H_2Cl\,O_2$	28 540
Phosphorigsäure	$H_2 \cdot P\,H\,O_3$	28 450
Oxalsäure	$H_2 \cdot C_2\,O_4$	28 280
Ueberchlorsäure	$2\,H \cdot Cl\,O_4$	28 160
Trichloressigsäure	$2\,H \cdot C_2\,Cl_3O_2$	27 840
Jodsäure	$2\,H \cdot J\,O_3$	27 620
Bromsäure	$2\,H \cdot BrO_3$	27 560
Chlorsäure	$2\,H \cdot Cl\,O_3$	27 520
Bromwasserstoff	$2\,H \cdot Br$	27 500
Chlorwasserstoff	$2\,H \cdot Cl$	27 480
Jodwasserstoff	$2\,H \cdot J$	27 360
Salpetersäure	$2\,H \cdot N\,O_3$	27 360
Chlorplatinwasserstoff	$H_2 \cdot Pt\,Cl_6$	27 220
Unterschwefelsäure	$H_2 \cdot S_2\,O_6$	27 070
Selenigsäure	$H_2 \cdot Se\,O_3$	27 020
Propionsäure	$2\,H \cdot C_3\,H_5O_2$	26 960
Aethylschwefelsäure	$2\,H \cdot C_2\,H_5S\,O_4$	26 920
Ameisensäure	$2\,H \cdot C\,H\,O_2$	26 900
Essigsäure	$2\,H \cdot C_2\,H_3O_2$	26 800
Kieselfluorwasserstoff	$H_2 \cdot Si\,F_6$	26 620
Ueberjodsäure	$H_2 \cdot J\,H_3O_6$	26 590
Aepfelsäure	$H_2 \cdot C_4\,H_4O_5$	26 170
Weinsäure	$H_2 \cdot C_4\,H_4O_6$	25 310

*) Thermochemische Untersuchungen **1**, 294, 422.

Chromsäure	$H_2 \cdot Cr\ O_4$	24 720c
Bernsteinsäure	$H_2 \cdot C_4\ H_4\ O_4$	24 160
Kohlensäure	$H_2 \cdot C\ O_3$	20 180
Borsäure	$H_2 \cdot B_2\ O_4$	20 010
Arsenigsäure	$H_2 \cdot As_2 O_4$	13 780
Unterchlorigsäure	$2\ H \cdot Cl\ O$	9 980
Zinnsäure	$H_2 \cdot Sn\ O_3$	9 570
Schwefelwasserstoff	$2\ H \cdot S\ H$	7 740
Kieselsäure	$H_2 \cdot Si\ O_3$	5 230
Blausäure	$2\ H \cdot C\ N$	2 770

Wer unbefangen diese Zusammenstellung betrachtet und s sonstige Verhalten der aufgeführten Säuren in Erwägung zieht, rd wenig geneigt sein, deren Reihenfolge als richtigen Ausdruck die Stärke ihrer Affinitäten zu den Basen gelten zu lassen. rar gehören die am letzten Ende der Tafel stehenden Stoffe uneifelhaft zu den schwächsten Säuren; die den Anfang bildenden d aber durchaus nicht die stärksten. Vielmehr stehen die bei wöhnlicher Temperatur stärksten Säuren, Salpetersäure und Chlorsserstoff, in der Mitte der Reihe hinter einer grossen Zahl wächerer Säuren, welche von ihnen mit Leichtigkeit aus ihren lzen ausgetrieben werden, wie im folgenden Abschnitte ausführlich rtert werden soll.

Wenn wir genöthigt wären anzuerkennen, dass die grössere ärmetönung ein Zeichen stärkerer Affinität sei, so müssten r unvermeidlich uns zu der Ansicht bekennen, dass die Neutralition der Säuren und Basen, überhaupt die Bildung der Salze in ässriger Lösung keine Wirkung chemischer Verwandtschaft sei. ieser sonderbaren Folgerung entgehen wir nur, wenn wir dem ogma der allgemeinen Proportionalität zwischen Affinität und ärmetönung die Anerkennung versagen und die Behauptung cht gelten lassen, dass ein grundsätzlicher Unterschied zwischen n mit positiver und den mit negativer Wärmetönung verbundenen msetzungen bestehe. Diese Unterscheidung würde vielmehr gar icht selten nahe zusammen gehörende Dinge auseinander reissen; enn dass von ganz analog verlaufenden Vorgängen die einen mit Värmeentwickelung, die anderen unter Wärmebindung verlaufen önnen, geht aus vielen Beobachtungen hervor, z. B. aus den von Thomsen gemessenen Wärmetönungen bei der Zersetzung verchiedener Salze durch Salpeter- oder Salzsäure. Während hromsaure, kohlensaure, kieselflusssaure, weinsaure Salze von der alzsäure unter Erwärmung zersetzt werden, geben die schwefel-

sauren, schwefligsauren, flusssauren und oxalsauren eine erhebliche Abkühlung bei derselben Zersetzung unter ganz denselben äusseren Umständen.

§ 231.

Ebenso ergiebt eine vollkommen unbefangene Beurtheilung zahlreicher anderer Beobachtungen, dass das Streben nach Bildung derjenigen Combinationen der Atome, welche die meiste Wärme liefern, zwar oft, aber keinesweges immer hervortritt, und dass, auch wenn eine Umsetzung eintritt, diese durchaus nicht die zu sein braucht, welche der sogenannten „grössten Arbeit“ entspricht. Kann man doch Stoffe, welche die grösste Wärmemenge zu erzeugen im Stande sind, z. B. Sauerstoff mit sehr vielen brennbaren Körpern, zusammenbringen, mischen und beliebig lange aufbewahren, ohne dass eine Umsetzung eintritt. Sauerstoff und Wasserstoff können bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange Zeit beisammen sein, ohne Wasser zu bilden; ebenso unzersetzt Wasserstoff und Chlor, wenn sie vollkommen dunkel gehalten werden; Jod oder Schwefel lassen sich von Zink unverändert abdestilliren, und selbst Natrium bleibt in ganz trockenem Chlore vollständig blank, obschon die Verbindung dieser verschiedenen Stoffe bedeutende Wärmewirkungen hervorzubringen vermag.

Bringt man mehre Stoffe zusammen unter solche Bedingungen, dass eine Umsetzung eintreten kann, so entsteht zwar oft, aber durchaus nicht immer diejenige Verbindung, deren Bildung von der grössten Wärmeentwickelung begleitet ist. Mischt man*) z. B. Wasserstoff mit Sauerstoff und Chlor in beliebigem Verhältniss und setzt das Gemisch dem Lichte aus, so bildet sich nur Chlorwasserstoff, während keine Spur Sauerstoff sich mit dem Wasserstoffe verbindet, obschon diese Verbindung um die Hälfte mehr Wärme entwickeln würde als die Bildung des Chlorwasserstoffes. Dies kann nicht auffallen, weil nur das Chlor, nicht aber der Sauerstoff durch das Licht befähigt wird, sich mit dem Wasserstoffe zu verbinden. Aber der elektrische Funke ist im Stande, Mischungen des Wasserstoffes mit Sauerstoff sowohl wie mit Chlor zu entzünden. Lässt man jedoch den Funken durch ein Gemisch aller drei Gase schlagen, so hängt es lediglich von der Quantität des Chlores ab, ob sich Wasser bildet oder nicht. Genügt das

*) Konrad Bötsch, Inaug.-Diss. Tübingen 1881; Liebig's Ann. 1882. 210. 207.

vorhandene Chlor zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffes, so bildet sich auch hier keine Spur Wasser. Gleichwohl kann unter denselben äusseren Bedingungen auch der Sauerstoff mit dem Wasserstoffe verbrennen; und ein Theil desselben verbrennt in der That, wenn die Quantität des Chlores nicht ausreicht, um allen vorhandenen Wasserstoff zu binden. Ebenso bildet sich Wasser, wenn eine Wasserstoffflamme in einem Gemische von Chlor und Sauerstoff entzündet wird, weil im Inneren der Flamme mehr Wasserstoff vorhanden ist, als das dorthin gelangende Chlor zu binden vermag. Chlor zersetzt bekanntlich das Wasser im Lichte; Sauerstoff bedarf dagegen der Hülfe der Wärme, um den Chlorwasserstoff zu zersetzen. Aber letztere Zersetzung ist selbst im Deacon'schen Chlorapparate unter Mitwirkung des Kupfersulfates nie vollständig, obwohl sie mit einer Wärmeentwickelung verbunden ist.

Bei dieser Lage der Dinge ist es Aufgabe der experimentellen Forschung festzustellen, in welchen Fällen die Befriedigung der stärkeren Affinitäten mit positiver, in welchen mit negativer W. T. verbunden ist. Nur so wird es gelingen, die ohne Zweifel vorhandene, aber noch so gut wie unbekannte gesetzmässige Beziehung zwischen Affinität, Raumerfüllung und Wärmetönung zu entdecken.

§ 232.

Die Beobachtungen ergeben, dass Umsetzungen mit positiver Wärmetönung (+ W. T.) häufiger vorkommen als solche mit negativer (— W. T.); jedoch ist das Verhältniss beider in verschiedenen Arten von Processen sehr verschieden. Es giebt grosse Kategorien von Umsetzungen, in denen negative Wärmetönungen selten oder gar nicht beobachtet werden, während sie in anderen häufiger sind und in einzelnen sogar fast so oft auftreten wie positive.

Wie J. Thomsen schon 1854 an dem damals noch sehr unvollständigen und lückenhaften Beobachtungsmateriale nachwies*), hängt die Fähigkeit der Metalle, das Wasser als Dampf oder in tropfbarer Form zu zersetzen und sich auf Kosten des Wasserstoffes zu oxydiren, wesentlich von ihrer Oxydationswärme ab, indem nur diejenigen Metalle den Wasserstoff abscheiden, welche bei ihrer Oxydation mehr Wärme liefern, als die Verbrennung des Wasserstoffes entwickelt; diejenigen dagegen, deren Oxydationswärme

*) Pogg. Ann. 1854, **92**, 36, § 36 ff.

kleiner ist als die des Wasserstoffes, das Wasser nicht zu zerlegen vermögen.

Dieselbe Regel gilt für die Abscheidung des Wasserstoffes durch Metalle aus verschiedenen anderen Verbindungen, besonders den Säuren*), die ebenfalls meist nur da eintritt, wo sie von positiver Wärmetönung begleitet ist.

Auch die Fällung eines Metalles aus der Lösung seiner Salze durch ein anderes geschieht meist in der Weise, dass dasjenige Metall, welches bei seiner Auflösung die geringere + W. T. giebt, durch jedes andere abgeschieden und ausgefällt wird, dessen Auflösung mit grösserer + W. T. verbunden ist. Doch sind auch hier Ausnahmen beobachtet worden**).

Die Substitution anderer Elemente, die Verdrängung des einen durch ein anderes, geschieht in der Regel ebenfalls nur mit + W. T.; so z. B. der Austausch eines Salzbilders gegen den anderen. Die Verbindung des Chlores mit Metallen und anderen positiven Elementen erzeugt in der Regel mehr Wärme als die des Bromes, und diese mehr als die des Jodes; und dem entsprechend treibt das Chlor beide andere Elemente, das Brom aber das Jod aus seinen Verbindungen mit positiven Elementen aus. Andererseits aber wird das Chlor durch Jod aus seinen Sauerstoffverbindungen verdrängt, ebenfalls unter + W. T.

Aehnliches lässt sich von verschiedenen anderen Elementen aussagen, so dass man für viele Gruppen von chemischen Umsetzungen den Verlauf vorhersagen kann, wenn das thermochemische Verhalten der betreffenden Elemente und Verbindungen bekannt ist, und andererseits aus dem beobachteten Verlaufe einer Umsetzung auch mit einiger Sicherheit folgern kann, dass die durch sie befriedigten Affinitäten eine grössere + W. T. geben als die ihr entgegenwirkenden.

§ 233.

Dies ist aber keineswegs die allgemeine Regel, sondern es giebt grosse Gruppen chemischer Umsetzungen, deren einzelne einander sonst ganz analoge Fälle z. Th. mit + W. T., z. Th. mit — W. T. verlaufen. Dahin gehören z. B. die schon in § 230 erwähnten Austreibungen einer Säure durch eine andere.

*) Daselbst S. 43, § 39 ff.

) F. Braun, Wied. Ann. 1882, **17, 639.

Nicht genug, dass eine und dieselbe Säure, z. B. die Salpeter- oder Salzsäure einige andere Säuren unter + W. T., andere unter — W. T. austreibt, so hat man es auch ganz in der Hand, ob man aus zwei Säuren und einer Basis eine Combination herstellen will, welche Wärme, oder eine solche, welche Kälte liefert. Neutralisirt man die Basis mit Schwefelsäure, lässt abkühlen und fügt dann Salzsäure zu, so entsteht durch deren Wirkung — W. T.; verfährt man umgekehrt, so hat man durch die Wirkung der Schwefelsäure auf das Salz der Salzsäure + W. T. Das Endergebniss ist aber in beiden Fällen dasselbe, wie im folgenden Abschnitte näher ausgeführt werden soll. Ein und derselbe Zustand wird also bald mit einer positiven, bald mit einer negativen Wärmetönung erzeugt.

Obschon die Schwefelsäure eine sehr viel grössere Neutralisationswärme als die Salzsäure besitzt, entzieht ihr diese gleichwohl die Basis zum grossen Theile oder vollständig, je nach der Quantität beider Säuren und den äusseren Umständen. Gasförmige oder concentrirte wässrige Salzsäure giebt bekanntlich*) mit krystallisirtem Glaubersalz unter Abscheidung von Kochsalz und Schwefelsäure eine so starke Temperaturerniedrigung, dass man diese Stoffe als wirksame Kältemischung anwendet. Die starke Abkühlung rührt zwar nicht allein, aber zum grossen Theile davon her, dass die Neutralisationswärme der Salzsäure viel kleiner ist als die der Schwefelsäure, und jene frei, diese aber latent wird.

Diese und zahlreiche andere Beispiele zeigen, wie schon § 223 erwähnt wurde, dass man aus der Neutralisationswärme der Säuren keinen irgend wie zuverlässigen Schluss auf ihre Fähigkeit einander auszutreiben ziehen kann, wie es (nach dem vorigen Paragraphen) z. B. für die Metalle möglich ist.

Umsetzungen mit negativer Wärmetönung sind in hohen Temperaturen häufiger als bei niederen. Wir drücken diese Thatsache gewöhnlich so aus, dass die Wärme die zur Zersetzung einer Verbindung nöthige Arbeit leiste oder die erforderliche kinetische Energie liefere, welche bei der Umsetzung in potentielle verwandelt werden müsse. Grundsätzlich besteht aber offenbar kein Unterschied zwischen den mit — W. T. verbundenen Umsetzungen, welche in der Glühhitze, und denen, welche bei mittlerer Temperatur stattfinden; denn in beiden Fällen besitzen die Theilchen der Stoffe kinetische Energie, von welcher ein Theil unter Erniedrigung ihrer Temperatur zu der Arbeit der Zersetzung verbraucht wird. Es ist

*) C. Hensgen, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, **9**, 1671; 1877, **10**, 259.

daher mindestens inconsequent, die Umsetzungen dieser Art, sobald sie bei höherer Temperatur geschehen, als solche anzuerkennen, die ganz analogen aber, welche einige hundert Grad niedriger bereits eintreten, als abnorm zu behandeln und durch allerlei künstliche Erklärungen umzudeuten. Die Thatsache ist anzuerkennen, dass unter verschiedenen Umständen chemische Umsetzungen stattfinden können, welche unter Wärmeverbrauch vor sich gehen, und zwar meist um so leichter und häufiger, je mehr Wärme vorhanden, also je höher die Temperatur ist, aber durchaus nicht ausschliesslich bei hohen Temperaturen.

§ 234.

Umsetzungen mit — W. T. geschehen sehr leicht in Verbindung mit solchen, welche von einer grösseren + W. T. begleitet sind, so dass im ganzen mehr Wärme frei als verbraucht wird.

Während das Chlor aus dem Jodsilber das Jod austreibt, entsprechend der grösseren + W. T. bei seiner Verbindung mit dem Metalle, wird das Chlorsilber wieder in Jodsilber verwandelt gemäss der Gleichung

$$AgCl + HJ = AgJ + HCl\,,$$

indem zwar

$$(Ag\,,\,Cl) > (Ag\,,\,J)\,,$$

jedoch auch

$$(H\,,\,Cl) > (H\,,\,J)$$

und im ganzen

$$(Ag\,,\,J) + (H\,,\,Cl) > (Ag\,,\,Cl) + (H\,,\,J)$$

ist. Hier entspricht die grössere W. T. der stärkeren Verwandtschaft, wenn wir annehmen, dass die Affinität des Jodes zum Silber, unterstützt von der des Chlores zum Wasserstoffe die an sich stärkere des Chlores zum Silber sammt der des Jodes zum Wasserstoffe überwinde:

$$\frac{Ag\,Cl}{J\,H} = \frac{Ag}{J}\left|\frac{Cl}{H}\right. .$$

Vergleichen wir damit die Umwandlung des Jodsilbers in Chlorsilber nach der Gleichung

$$AgJ + ClCl = AgCl + ClJ$$

oder

$$2\,AgJ + ClCl = 2\,AgCl + JJ\,,$$

so begreift sich leicht, dass zwischen beiden kein Widerspruch waltet, weil die Affinität des Chlores zu seines gleichen und zum

Jod sehr viel schwächer ist als die zum Wasserstoffe, und daher neben obiger Ungleichung sehr wohl die andere

$$(Ag\,,\,Cl) + (J\,,\,Cl) > (Ag\,,\,J) + (Cl\,,\,Cl)$$

bestehen kann. Addiren wir beide, so folgt nach Hebung der gleichen Glieder auf beiden Seiten die Beziehung:

$$(H\,,\,Cl) + (J\,,\,Cl) > (H\,,\,J) + (Cl\,,\,Cl)\,,$$

an deren Richtigkeit kein Zweifel ist.

Die Bildung der verschiedenen Oxyde und Säuren des Chlores aus Chlor und Sauerstoff würde unter — W. T. erfolgen. Sie geschieht nicht für sich, wohl aber neben der mit grosser + W. T. verbundenen Bildung eines Metallchlorides, wenn Chlorgas auf die Hydrate der Alkalien einwirkt:

$$KOH + ClCl = ClOH + KCl$$
$$KOH + ClOH = ClOK + HOH\,,$$

oder vielleicht gleichzeitig

$$Cl \left| \frac{KOH}{KOH} = \frac{ClK}{ClOK} \right| \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}\,.$$
$$Cl$$

Umsetzungen dieser Art, in welchen eine — W. T. durch eine grössere + W. T. aufgehoben und dadurch eine für sich allein nicht eintretende Umlagerung der Atome möglich gemacht wird, sind zu tausenden bekannt und werden sehr oft als Hülfsmittel zur Darstellung von Verbindungen benutzt, welche auf anderem Wege nicht oder nicht leicht erhalten werden können. Die Lehrbücher der Chemie liefern zahlreiche Beispiele solcher Umsetzungen, so dass hier die angegebenen genügen mögen.

§ 235.

Während in diesen Vorgängen die eine Umsetzung die andere in der Art bedingt, dass keine ohne die andere möglich ist, vielmehr beide zugleich eintreten müssen, ist auch eine Reihe von Fällen zur Beobachtung gekommen, in welchen nicht unmittelbar zusammenhängende und nicht gleichzeitig, sondern nach einander eintretende Vorgänge sich wechselseitig in der Weise bedingen, dass der erste, welcher Arbeit verbraucht, nicht eintritt, wenn nicht die Bedingungen gegeben sind, unter denen der zweite, welcher Wärme oder Arbeit liefert, ebenfalls eintreten kann. Ein solcher Fall ist die von Al. Naumann*) genau untersuchte Einwirkung

*) Liebig's Ann. 1869, **151**, 145.

von Jod auf Schwefelwasserstoff. Lässt man diese bei Gegenwart von viel Wasser vor sich gehen, so findet der Umsatz

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S$$

statt, welcher unter diesen Umständen von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet ist. Diese beträgt nach J. Thomsen*)

$$(H_2S : J_2 : Aq) = 28830^{cal.},$$

in welchem Ausdrucke das Zeichen Aq bedeutet, dass eine erhebliche Menge Wasser zugegen sei. Diese Wärmetönung setzt sich zusammen aus der die Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Jod und der die Auflösung des entstandenen Jodwasserstoffes in Wasser begleitenden. Es ist also

$$(H_2S : J_2 : Aq) = (H_2S : J_2) + (2\,HJ\,, Aq) = 28830^c\,.$$

Da nun die Lösungswärme des Jodwasserstoffes

$$(2\,HJ\,, Aq) = 2 \cdot 19207 = 38414^c$$

gefunden wurde, so folgt

$$\begin{aligned}(H_2S : J_2) &= (H_2S : J_2 : Aq) - (2\,HJ\,, Aq)\\ &= \quad 28830^c \quad - 38414^c = -\,16584^c\,,\end{aligned}$$

d. h. die Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Jod kann bei Abwesenheit von Wasser nur unter Wärmeverbrauch stattfinden.

Als nun A. Naumann versuchte, diese Umsetzung ohne Gegenwart von Wasser zu bewirken, konnte er weder bei der Behandlung einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit trockenem Schwefelwasserstoff, noch bei dessen Zusammentreffen mit festem oder dampfförmigem Jod eine Bildung von Jodwasserstoff beobachten. „Wenn dem gegenüber bei Gegenwart von Wasser die Umsetzung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff und Schwefel vor sich geht, so liegt,“ nach Alex. Naumann**), „der Grund hierfür darin, dass die Anwesenheit des Wassers einen weiteren, von einer Wärmeentbindung begleiteten Vorgang zur Folge hat, so dass die Gesammtsumme der durch die einzelnen Vorgänge bedingten, theils negativen, theils positiven Wärmeentwickelungen dann eine positive wird, und sich also im ganzen eine Wärmeentbindung ergiebt.“ Zur Unterstützung dieser Auffassung führt Naumann noch die schon früher bekannte, von ihm bestätigte

---

*) Bei Thomsen's Versuchen war das Jod in verdünnter Jodwasserstoffsäure gelöset, was keinen Unterschied macht, da diese Lösung ohne Wärmetönung erfolgt. Naumann hatte früher die weniger genauen Zahlen von Favre u. Silbermann benutzt.

**) A. a. O. S. 151.

Thatsache an, dass eine sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure umgekehrt durch Schwefel zu Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Er fand, dass diese Umkehrung der Reaction etwa bei der Concentration der Jodwasserstoffsäure beginnt, für welche die mit der Masse des absorbirten Jodwasserstoffes stetig abnehmende Lösungswärme desselben nur noch ungefähr so gross ist, dass sie die negative zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Jod erforderliche Wärmewirkung auszugleichen vermag.

Diese auf den ersten Blick einleuchtende Erklärung stösst aber auf die sehr grosse Schwierigkeit, dass sie auf die alte längst verlassene Annahme einer „prädisponirenden" Verwandtschaft zurückgreift. Der Jodwasserstoff soll sich bilden, weil er, wenn er erst einmal da ist, Gelegenheit findet, den zu seiner Bildung erforderlich gewesenen Arbeits- oder Wärmeaufwand nachträglich auszugleichen; ähnlich wie man früher glaubte annehmen zu müssen, dass das Zink darum den Wasserstoff aus angesäuertem Wasser austreibe, weil sein dabei entstehendes Oxyd Aussicht habe, sich mit der Säure zu Salz zu verbinden. Die Annahme solcher Vorauswirkungen noch nicht vorhandener Stoffe erscheint uns jetzt unzulässig; und demgemäss auch die besprochene Erklärung der Jodwasserstoffbildung einer Aenderung bedürftig.

Dass die Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Jod erst bei Gegenwart von Wasser beginnt, kann möglicherweise seinen Grund darin haben, dass die mit nicht unerheblicher Wärmeentwickelung verbundene Absorption des Schwefelwasserstoffes dessen Disgregation in der Weise verändert, dass er zur Umsetzung mehr befähigt wird, etwa so wie wässrige Salzsäure zu Wirkungen befähigt ist, welche der flüssige, wasserfreie Chlorwasserstoff nicht zu üben vermag. Eine noch so unbeständige Verbindung mit Wasser könnte eine derartige Aenderung hervorbringen.

Aber auch ohne eine solche Annahme lässt sich der Vorgang vollkommen deuten. Die Reaction ist, wie die Erfahrung zeigt, umkehrbar; bei Gegenwart von viel Wasser und wenig Jodwasserstoff geht sie in dem einen Sinne

$$SH_2 + J_2 = 2JH + S$$

und bei wenig Wasser und viel Jodwasserstoff in dem anderen

$$2JH + S = SH_2 + J_2$$

vor sich, und ebenso bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser. In letzterem Falle kann also Jodwasserstoff neben Schwefel nicht bestehen; bildet sich ja einmal ein Theilchen, so wird es daher

sogleich wieder zersetzt. Ist aber Wasser vorhanden, so verbindet es sich mit diesem zu einer der Zersetzung durch Schwefel widerstehenden Verbindung oder Lösung. Erst wenn soviel Jodwasserstoff vorhanden ist, dass das Wasser zur völligen Bindung desselben nicht mehr ausreicht, tritt wieder die umgekehrte Wirkung ein. Diese Auffassung weicht von der anderen vielleicht nicht allzuweit ab; aber sie hat den Vorzug, dass sie auf die einzelnen Wirkungen eingeht, aus welchen sich der ganze Vorgang zusammensetzt, und dass sie nicht den der Zeit nach späteren Vorgang als Ursache des nothwendig vorhergehenden aufzufassen genöthigt ist.

§ 236.

Der von Naumann untersuchte Fall ist zwar ein besonders hervortretender, doch durchaus nicht der einzige seiner Art. Es giebt vielmehr zahllose chemische Umsetzungen, welche sich in ihr vollständiges Gegentheil verkehren lassen. Aus dieser Thatsache geht klar hervor, dass der Berthelot'sche Satz unmöglich allgemeine Gültigkeit haben kann; denn wenn ein bestimmter Umsatz:

$$AB + CD = AC + BD$$

mit + W. T. verbunden ist, so muss der umgekehrte Vorgang:

$$AC + BD = AB + CD$$

an sich und abgesehen von allem, was etwa neben ihm vorgeht, betrachtet, nothwendig — W. T. liefern. Und dies zeigen in Wirklichkeit zahlreiche Beobachtungen, welche z. Th. im folgenden Abschnitte besprochen werden sollen. Dass Reactionen der zweiten Form Wärme oder andere kinetische Energie verbrauchen, versteht sich von selbst; aber dass diese stets die Ursache der Umkehrung sei, dürfen wir darum nicht behaupten. Sehr häufig finden beide Umsetzungen unter ganz denselben Verhältnissen, demselben Wärmegrade etc. neben einander statt; und in sehr vielen Fällen braucht man nur die Mengen der auf einander wirkenden Stoffe zu verändern, um nach Belieben + W. T. oder — W. T. zu erhalten.

Während für die umkehrbaren Reactionen der Satz von der maximalen Arbeit keine Geltung beanspruchen darf, gilt er vielleicht für diejenigen, welche sich nicht umkehren lassen. Es erscheint daher in hohem Grade wichtig, alle chemischen Umsetzungen auf ihre Umkehrbarkeit hin zu untersuchen und zu ermitteln, ob und wie weit ein grundsätzlicher Unterschied zwischen beiden Arten, den umkehrbaren und den nicht umkehrbaren chemischen Vorgängen besteht. Dass beide vorkommen, dürfte ausser Zweifel

stehen, aber eine völlige Scheidung derselben ist bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nicht möglich und vielleicht überhaupt nicht streng durchführbar, weil zwischen den extremen Fällen vermittelnde Uebergänge sich finden.

Die Ursachen der Umkehrung sind z. Th. dieselben wie die des chemischen Umsatzes überhaupt, welche in § 194 aufgeführt wurden, besonders Wärme, Licht und Elektricität, zu denen sich aber als ein sehr wirksames ursächliches Moment noch der zuerst von Berthollet berücksichtigte Einfluss der Masse gesellt, welcher den Inhalt des nächsten Abschnittes bilden soll. Dieser mächtige, aber lange übersehene oder doch nicht gehörig gewürdigte Einfluss auf die chemischen Vorgänge ist durch die Forschungen der neueren Zeit wieder in den Vordergrund gestellt worden. Seine nähere Untersuchung wird voraussichtlich für die Erkenntniss der chemischen Erscheinungen von stets grösserer Bedeutung werden, indem sie die Grundlagen einer kinetischen Theorie der Affinität liefert, welche die alte statische zu verdrängen oder wenigstens zu beschränken bestimmt sein dürfte.

Ob in einer vollständig entwickelten kinetischen Theorie die jetzt allgemein anerkannte Vorstellung noch Platz finden kann, dass die Affinität eine auf eine gewisse, wenn auch sehr kleine Entfernung wirkende Anziehung materieller Theilchen sei, deren potentielle Energie in kinetische verwandelt die Verbindungswärme erzeuge, ist eine zur Zeit noch offene, nicht mit völliger Sicherheit zu beantwortende Frage, die jedoch, meiner Ansicht nach, wahrscheinlich verneint werden wird.

Dieselbe hängt aufs engste zusammen mit der allgemeineren, bekanntlich schon oft verneinten Frage, ob es überhaupt irgendwo in der Natur Anziehung und Fernewirkung gebe, oder ob nicht vielleicht alles, was durch eine solche bewirkt zu werden scheint, lediglich durch Druck und Stoss hervorgebracht werde, also nur auf verschiedenen Formen kinetischer und nicht auf potentieller Energie beruhe. Die Entscheidung dieser Frage ist zur Zeit nicht dringend, weil die Gesetze der Ursache chemischer Erscheinungen, welche wir nun einmal Affinität nennen, sich auch ohne vollständige Kenntniss des Wesens derselben erforschen lassen. Aber es ist zur Vermeidung des schädlichen Einflusses vorgefasster Meinungen, welche die Unbefangenheit des Urtheils beeinträchtigen, ganz unerlässlich, sich stets gegenwärtig zu halten, dass die jetzt allgemein angenommene Umsetzung von potentieller in kinetische und kinetischer in potentielle Energie wahrscheinlich nur eine Fiction ist,

während in Wirklichkeit nur Umwandlungen einer Form kinetischer Energie in eine andere vorliegen. Sollte künftig die Deutung der chemischen Wärmetönungen sich wesentlich anders gestalten, so werden doch zuverlässige Messungen derselben nicht nur in jeder neuen Theorie einen hohen Werth behaupten, sondern voraussichtlich sogar eine viel weiter gehende Verwerthung finden, als ihnen unter dem Drucke der bis jetzt herrschenden Theorie zu Theil werden konnte.

XIII. Chemische Massenwirkung.

§ 237.

In ganz ähnlicher Weise wie von der Wärme, also von der Intensität der Bewegung der Atome und Molekeln hängt der chemische Umsatz von der Anzahl derselben, d. i. von der Masse der wirkenden Stoffe ab, so dass in vielen Fällen eine Verminderung der Masse denselben Erfolg hat, wie eine Erhöhung des Wärmegrades, und andererseits eine Vermehrung der Masse einer Steigerung der Wärme das Gleichgewicht zu halten und deren Wirkung aufzuheben im Stande ist.

Dieses Verhältniss zwischen Masse und Wärme zeigt sich deutlich besonders an der einfachsten Wärmewirkung, der Dissociation, welcher eine Anhäufung der Dissociationsprodukte ebenso entgegenwirkt wie eine Erniedrigung der Temperatur. Diese Wirkung erklärt sich einfach aus der Erwägung, dass der Zustand der unvollendeten Dissociation in einer fortwährenden Zerlegung und gleichzeitigen Neubildung der dissociationsfähigen Verbindung besteht, und dass letztere um so leichter und häufiger eintreten wird, je mehr Material vorhanden ist, aus welchem die Verbindung entstehen kann. Demgemäss ist der hemmende Einfluss der Masse bei der Dissociation der verschiedensten Stoffe, seien sie fest, tropfbar oder gasförmig, beobachtet worden.

Zerfallen die Molekeln eines Gases oder Dampfes wie z. B. der Untersalpetersäure, N_2O_4, zu kleineren Molekeln, NO_2, so wird deren Wiedervereinigung zu jenen um so häufiger eintreten, je öfter die Theilchen zusammenstossen, also je dichter das Gas oder je kleiner der einer bestimmten Menge desselben gebotene Raum ist. Da mit der Dichte auch der Druck wächst, so folgt, dass mit steigendem Drucke der Dissociationsprodukte die Dissociation abnehmen muss. Aus Beobachtungen von Deville und Troost und

von Alex. Naumann*) ergiebt sich in der That, dass der gleiche Dissociationsgrad der Untersalpetersäure sich ebenso durch Druckverminderung wie durch Temperaturerhöhung hervorbringen lässt, wie nachstehende Tafel zeigt:

Temp. t	Druck**) p	Zersetzungsgrad	Unterschied der Temp. Δt	Unterschied des Druckes Δp	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
26°,7	0m,756	20,0	10,7	527mm	49
16,0	0,229	20,0			
35,4	0,756	25,7	18,6	584	31
16,8	0,172	26,2			
39,8	0,756	29,2	19,0	602	31
20,8	0,154	29,3			
18,5	0,136	29,8			
49,6	0,756	40,0	27,1	655	24
22,5	0,101	39,0			

Aus diesen Zahlen geht auch hervor, dass mit steigender Temperatur der Einfluss des Druckes zunimmt.

§ 238.

Zahlreich sind die Beobachtungen***) einer Hinderung der Dissociation starrer und tropfbarer Stoffe durch den Druck ihrer gasförmigen Dissociationsprodukte. Jeder Temperatur entspricht ein Maximum der Spannung, welches aber, wenn der dissociationsfähige Körper oder eines seiner Zersetzungsprodukte fest ist, oft nur ausserordentlich langsam erreicht wird, weil sowohl der Zerfall wie die Wiedervereinigung Zeit gebrauchen, während die einfache Verdampfung und Wiederverdichtung nicht dissociationsfähiger Stoffe fast augenblicklich zu geschehen pflegt. Ueber Flüssigkeiten, welche gasförmige Bestandtheile verlieren, wird dagegen das Maximum der Spannung sehr schnell hergestellt, und ebenso findet hier die Wiederaufnahme ebenso schnell statt, wie bei der Verdichtung nicht dissociirter Dämpfe. Jene Eigenthümlichkeit des starren Zustandes erschwert allerdings die Beobachtung und vermindert deren Genauigkeit: doch bleiben über den Charakter dieser Erscheinungen keine wesentlichen Zweifel.

---

*) S. dessen Thermochemie, 1882, S. 130.

**) Die absoluten Werthe des Druckes sind nicht genau, wohl aber deren Differenzen; s. a. a. O. Note [1]).

***) S. die Zusammenstellung bei Al. Naumann, Thermochemie, 1882, S. 132 u. 141 ff.

Solche Dissociationen bis zu constantem Druck der Zersetzungsprodukte sind an festen Stoffen beobachtet, u. a. an Ammoniaksalzen, die Langsamkeit der Rückbildung namentlich am carbaminsauren Ammoniak, an Verbindungen vieler Salze und anderer Stoffe mit Wasser, mit Ammoniak, an sauren und neutralen Carbonaten, an den höheren Chloriden mancher Elemente, an Oxyden edler Metalle u. a. m.; von Flüssigkeiten sind namentlich wässrige Lösungen untersucht worden, über denen der Druck des Wasserdampfes geringer ist als über reinem Wasser, falls der gelöste Körper die Fähigkeit besitzt, mit dem Lösungsmittel eine der Dissociation fähige Verbindung zu bilden.

Bringt man dissociirbare Stoffe in eine Atmosphäre eines indifferenten Gases, so geht die Dissociation langsamer vor sich als im leeren Raume, erreicht jedoch vollständig oder wenigstens sehr nahe denselben Grad, so dass die Dissociationsspannung sich zu dem Drucke des indifferenten Gases addirt. Bringt man dagegen den Stoff in eine Atmosphäre eines seiner Dissociationsprodukte, so wird der Druck nur um einen Theil der im Vacuum bestehenden Dissociationsspannung erhöht. Es rührt dies offenbar daher, dass auch das überschüssig zugesetzte sich mit den anderen Dissociationsprodukten verbindet und damit die Rückbildung der zerfallenden Verbindung beschleunigt und vermehrt. Dass diese Wirkung nur von der Masse, nicht aber von der Qualität des Stoffes herrührt, geht daraus hervor, dass*), wenn die Dissociationsprodukte zu gleichen Raumtheilen entstehen, es gleichgültig ist, welcher von ihnen im Ueberschusse zugesetzt wird. So bewirkt z. B. ein gleicher Ueberschuss von HCl oder von NH_3 dieselbe Verminderung der Dissociationsspannung des Salmiaks. Entstehen dagegen die Produkte des Zerfalles zu ungleichen Raumtheilen, so wirkt ein Ueberschuss des in grösserer Menge entstehenden stärker als ein gleicher des anderen. Die Dissociation des nach der Gleichung

$$NH_2\,CO\,ONH_4 = NH_3 + CO_2 + NH_3$$

zerfallenden carbaminsauren Ammoniaks wird bedeutend stärker durch überschüssiges Ammoniak als durch überschüssige Kohlensäure vermindert. Da immer zwei Molekeln NH_3 auf eine CO_2 zur Rückbildung erfordert werden, so wird diese offenbar leichter geschehen, wenn jedes durch Dissociation entstandene CO_2-theilchen rings von NH_3, als wenn umgekehrt NH_3 von Molekeln CO_2 umgeben ist.

---

*) A. Horstmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 9, 1625.

§ 239.

Dass auch auf die gewöhnlichste Form des chemischen Umsatzes, den Austausch der Bestandtheile zweier Verbindungen, die Masse eines Stoffes oft einen bedeutenden Einfluss übt, ist jedenfalls in der chemischen Praxis schon früh beobachtet worden. Theoretisch und aus einem allgemeinen Gesichtspunkte hat zuerst C. L. Berthollet*) die chemische Massenwirkung betrachtet und experimentell untersucht. Er ging von dem Satze aus, dass jede Wirkung eines Stoffes mit der Grösse der wirkenden Masse wachsen müsse, und leitete aus diesem Satze Regeln für die chemischen Umsetzungen ab, welche er durch mannichfache Erfahrung bestätigt fand oder doch zu finden glaubte. Den Kernpunkt seiner Lehre bildet die Regel, dass, wenn zwei mit Verwandtschaft zu einem dritten begabte Stoffe auf diesen gleichzeitig einwirken, ihre Wirkung nicht nur von der Stärke ihrer Affinitäten, sondern auch von der vorhandenen Masse eines jeden abhänge. Berthollet setzte die Wirkung proportional der Masse und der Affinität.

Da die gleichzeitig mit seinen Arbeiten eben erst von J. B. Richter entwickelten und in schwerfälligem Gewande dargestellten Anfänge der Stöchiometrie ihm unbekannt waren, verfiel er in den schon von manchem seiner Vorgänger, besonders von Bergmann, wenn auch z. Th. in etwas anderer Form, begangenen, verzeihlichen Fehler, die Affinität durch das Sättigungsvermögen messen zu wollen. Er glaubte, eine Säure habe eine um so stärkere Verwandtschaft zu einer Base, je weniger von ihr zu deren völliger Sättigung oder Neutralisation erforderlich sei. Sieht man von unserer heutigen Atomistik völlig ab, so ist diese Auffassung sehr einleuchtend; betrachtet man sie aber von unserem Standpunkte aus, so ist sogleich ersichtlich, dass Berthollet, ohne es zu wissen, die Stöchiometrie berücksichtigte, die Affinität aber ganz aus dem Spiele liess.

Sein Maass der chemischen Wirkung war die „chemische Masse“, d. i. das Produkt aus der angewandten Masse und der Stärke ihrer Affinität. Letztere setzte er dem Sättigungsvermögen geradezu, also dem Aequivalentgewichte umgekehrt proportional. Folglich ist seine „chemische Masse“ nichts anderes als der Quotient aus Masse und Aequivalentgewicht oder, mit anderen Worten, die Anzahl der angewandten Aequivalente des betreffenden Stoffes.

---

*) Recherches sur les lois de l'affinité, Paris, an IX, abgedruckt aus den Mém. de l'Instit.; Essai de statique chimique, Paris, an XI, 1803.

Demnach sollte sich eine Substanz, z. B. eine Base, auf zwei gleichzeitig auf sie einwirkende, mit Affinität zu ihr begabte andere Stoffe, z. B. auf zwei Säuren, im Verhältniss zu der von diesen vorhandenen Aequivalentgewichte vertheilen. Z. B. würde darnach ein Aequivalent Natron, dem man ein Aequivalent Schwefelsäure und gleichzeitig ein Aequivalent Salpetersäure zusetzte, von jeder dieser Säure gerade die Hälfte neutralisiren. Wenn man aber zwei Aequivalente Schwefelsäure und ein Aequivalent Salpetersäure auf ein Aequivalent der Base einwirken liesse, so würden $^2/_3$ Aquivalente Schwefelsäure und nur $^1/_3$ Aequivalent Salpetersäure neutralisirt werden, also $^1/_3$ Aequivalent Schwefelsäure und $^2/_3$ Aequivalente Salpetersäure übrig bleiben. Berthollet zeigte zugleich, wie durch die Unlöslichkeit oder Flüchtigkeit der entstehenden Verbindungen die Geltung dieser Regel oft aufgehoben werde; er konnte aber, bei dem damaligen Stande der Kenntnisse, nicht wahrnehmen, was uns jetzt sogleich auffällt, dass diese Regel die Affinitäten der Aequivalentgewichte aller Säuren einander gleich setzt, also jedenfalls erst dann den Thatsachen gerecht werden kann, wenn die Verschiedenheit der Affinitäten mit berücksichtigt wird. Es ist aber bezeichnend für Berthollet's scharfsinnige Auffassung, dass seine Regel nur einer geringfügigen Veränderung bedurfte, um zu einem vollkommen genauen Ausdrucke der thatsächlichen Verhältnisse zu werden.

Diese Berichtigung wäre vielleicht bald erfolgt, wenn nicht Berthollet durch eine, wie wir jetzt wissen, ganz unrichtige Folgerung aus seinem Grundsatze in Widerspruch mit den Regeln der Stöchiometrie und den Lehren der Atomtheorie Dalton's gerathen wäre. Er nahm an, dass auch, wenn nur zwei Stoffe auf einander wirken, der Erfolg proportional der wirkenden Masse sein müsse, so dass von jedem derselben um so mehr in die Verbindung eintrete, je mehr vorhanden sei. Der schon in der Einleitung (S. 5) erwähnte Streit um diese irrthümliche Ansicht zog die Aufmerksamkeit von Berthollet's anderen Lehren ab. Während seine Regeln über den Einfluss der Löslichkeit, Flüchtigkeit u. s. w. stets einige Berücksichtigung fanden, gerieth seine wichtige Lehre von der Massenwirkung für zwei Menschenalter fast ganz in Vergessenheit.

§ 240.

Nachdem 1852 Malaguti*) nach einer allerdings nicht ganz einwurfsfreien Methode die Wechselzersetzung gelöster Salze im

*) Ann. chim. phys. [3] **37**, 198; Forts. 1857 ib. **51**, 328.

Sinne Berthollet's untersucht hatte, lenkte im Jahre 1853 Bunsen durch seine „Untersuchung über die chemische Verwandtschaft"*) die Aufmerksamkeit wieder auf Berthollet und seine Lehre, indem er den grossen Einfluss experimentell nachwies, welchen die Masse auf die Vertheilung des Sauerstoffes auf zwei brennbare Gase, Wasserstoff und Kohlenoxyd, ausübt. Gleichzeitig untersuchte H. Debus**), ebenfalls an Berthollet's Theorie anknüpfend, die Vertheilung der Kohlensäure in wässriger Lösung auf zwei Basen, Baryt und Kalk, mit welchen sie unlösliche Salze bildet, und ebenso später auf meine Veranlassung A. Chižiński***) die der Phosphorsäure auf Kalk und Magnesia. Dass die Massenwirkung auch auf dem Gebiete der organischen Chemie von grossem Einflusse sei, zeigten 1861 und 1862 Berthelot und Péan de Saint-Gilles†) durch eine ausgedehnte Untersuchung über die Bildung der Ester aus Säuren und Alkoholen. Sie bewiesen in derselben, dass das Endergebniss bei gleichem Verhältniss der Massen stets das gleiche ist, in welcher Combination man auch die Stoffe zusammenbringen möge, und dass dasselbe in höherem Grade von den nach Aequivalenten gerechneten wirkenden Massen als von der substanziellen Natur derselben und ihrer Affinitäten abhänge, indem alle damals untersuchten††) Säuren und Alkohole, in aequivalenten Verhältnissen angewandt, in gleichem Verhältniss esterificirt wurden.

§ 241.

Nachdem diese verschiedenen Beobachtungen erwiesen hatten, dass die Regel Berthollet's in ihrer ursprünglichen Form zur völligen Erklärung der Thatsachen nicht ausreiche, gaben im Jahre 1867 Guldberg und Waage†††) derselben eine neue Gestalt und gründeten auf diese eine Theorie der chemischen Massenwirkung,

---

*) Lieb. Ann. 1853, **85**, 137.

) H. Debus, Ueber chemische Verwandtschaft, Lieb. Ann. 1853, **85, 103 und **86**, 156.

***) A. Chižiński, Ueber die chemische Massenwirkung, Lieb. Ann. 1866. **4**. Suppl.-Bd., 226.

†) Ann. chim. phys. [3] 1862, **65**, 385, **66**, 5.

††) Menschutkin hat später gezeigt, dass dies nicht ganz allgemein, sondern nur innerhalb einer und derselben Kategorie von Stoffen gilt; s. § 244.

†††) Études sur les affinités chimiques, programme de l'université Christiania, 1867. Ohne Kenntniss dieser Arbeit hat J. van't Hoff (Ber. d. d. chem. Ges. 1877, **10**, 669) die gleiche Theorie entwickelt.

welche eine grosse Zahl von Beobachtungen, die vorher und später angestellt wurden, befriedigend zu erklären geeignet und voraussichtlich einer weit gehenden Entwickelung fähig ist.

Berthollet setzte die Menge der aus einer chemischen Wechselwirkung hervorgehenden Verbindung einfach proportional der angewandten Anzahl von Aequivalenten desjenigen Stoffes, welcher jene Verbindung zu erzeugen strebt. Ist also A das Aequivalent einer Säure, B das einer Base und C das einer zweiten Säure, so würde, wenn von denselben resp. p, q, r Aequivalente zusammengebracht werden, die Basis sich im Verhältniss von

$$\frac{p}{p+r} \text{ zu } \frac{r}{p+r}$$

auf die beiden Säuren vertheilen, so dass die Bildung der Salze AB und CB nach der Gleichung

$$pA + qB + rC = \frac{pq}{p+r} AB + \frac{rq}{p+r} CB + \left(1 - \frac{pq}{p+r}\right) A + \left(1 - \frac{rq}{p+r}\right) C$$

erfolgte. Nur Unlöslichkeit und Flüchtigkeit sollten in der weiter unten zu besprechenden Art den Vorgang wesentlich abzuändern vermögen.

In diese allzu einfache Theorie führten Guldberg und Waage den Einfluss ein, welchen Zeit, Raum, Wärmegrad und die Stärke der Affinitäten auf die Umsetzung ausüben. Da ein Stoff auf einen anderen um so kräftiger wirken wird, in je grösserer Masse er mit demselben in Berührung kommt, so wird der Erfolg seiner Wirkung seiner in die Wirkungssphäre des anderen gelangenden Menge proportional sein. Da aber die Grösse der Wirkungssphären uns unbekannt ist, so setzten Guldberg und Waage für dieselbe die Raumeinheit und bezeichneten die in dieser enthaltene Menge eines Stoffes als dessen active Masse. Diese wird zweckmässig gleich nach der Anzahl von Aequivalentgewichten angegeben, welche sie umfasst. Die Wechselwirkung mehrer Stoffe auf einander wird der activen Masse eines jeden, also dem Produkte aller activen Massen proportional sein. Sind p Aequivalente des einen und q des anderen Körpers in der Volumeinheit, so wird die Wirkung dargestellt durch einen Ausdruck der Form

$$k \cdot p \cdot q ,$$

in welchem k eine von der Natur der Substanzen, der Temperatur und anderen äusseren Umständen abhängige Grösse bezeichnet.

Während die Folgerungen aus diesen Annahmen theoretisch ohne besondere Schwierigkeit zu ziehen und durch mathematische

Formeln darzustellen sind, ist es meistens ausserordentlich schwer, dieselben mit der Erfahrung zu vergleichen. Da wir die Stärke der ins Spiel kommenden Kräfte nicht unmittelbar zu messen vermögen, so müssen wir uns begnügen, aus dem Umfange ihrer Wirkung, d. i. aus der Grösse der durch sie bewirkten Umsetzungen auf die Kräfte selbst zurückzuschliessen. Wir können daher nur so verfahren, dass wir aus einer gewissen Anzahl von Beobachtungen die Grössen, von welchen der Erfolg abhängt, abzuleiten suchen und dann prüfen, ob mittelst der so gefundenen Werthe derselben sich auch alle anderen Vorgänge, welche ganz oder theilweise von denselben Ursachen abhängen, befriedigend erklären lassen. Es sind daher die Beobachtungen mit ganz besonderer Sorgfalt auszuwählen, damit nicht Dinge verglichen werden, welche gar nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

§ 242.

Guldberg und Waage haben ihre Theorie zunächst auf diejenigen Umsetzungen angewandt, welche sich in ihr Gegentheil umkehren lassen (§ 236) und daher in der Regel unvollständig bleiben. Sie wählten diese Vorgänge, weil dieselben die Möglichkeit einer Vergleichung der die Reaction bewirkenden und der sie hindernden Kräfte gewähren. Es scheint, dass diese Klasse von Erscheinungen zahlreicher ist, als man früher wohl anzunehmen pflegte, so dass mit dem Nachweise ihrer Erklärbarkeit durch die Theorie auch dargethan wird, dass diese zur Erklärung, wenn nicht aller, so doch vieler Arten von chemischen Vorgängen geeignet sei. Ist

$$A + B' = A' + B$$

der Ausdruck einer umkehrbaren Reaction, in welchem A eine Verbindung bedeutet, welche durch den Einfluss von B' in A' verwandelt wird, während gleichzeitig B' in B übergeht, so wird die umgekehrte Reaction durch

$$A' + B = A + B'$$

dargestellt. Hier kann man, um die Vorstellung zu fixiren, durch die ungestrichenen Buchstaben z. B. Säuren und durch die gestrichenen deren Salze oder Ester, oder durch jene oxydabele Elemente, durch diese deren Oxyde u. dgl. m. dargestellt denken. Sind nun beide Reactionen möglich, so werden meistens auch beide neben einander vorkommen und einen Gleichgewichtszustand erzeugen, in welchem alle vier Verbindungen gleichzeitig vorhanden sind. Dieser Gleich-

gewichtszustand wird nicht darin bestehen, dass keine Umsetzung mehr erfolgt, sondern er wird nur in sofern ein stationärer sein, als in ihm gerade soviel Theilchen in dem einen wie in dem anderen Sinne sich umsetzen, so dass die Anzahl jeder Art keine Aenderung mehr erleidet. Diese Anzahl hängt nun nicht allein von der Stärke der Affinitäten, sondern, wie schon in § 194 besprochen wurde, von einer ganzen Reihe äusserer Umstände ab. Sie wird in letzter Linie durch den **Zeitaufwand** bestimmt, welchen jede der Umsetzungen erfordert. Sind die in der Raumeinheit enthaltenen Mengen oder „activen Massen"

$$p\,A + q\,B + p'\,A' + q'\,B',$$

so werden in dem einen Sinne

$$k\,p\,q'$$

Theilchen und im umgekehrten

$$k'\,p'\,q$$

umgesetzt werden. Mithin wird der stationäre Zustand eintreten, wenn

$$k\,p\,q' = k'\,p'\,q \quad \text{oder} \quad k\,\frac{p}{q} = k'\,\frac{p'}{q'}$$

ist, d. h. wenn in gleicher Zeit gleich viel Umsetzungen in dem einen wie im entgegengesetzten Sinne stattfinden.

Die in dieser Gleichung vorkommenden Factoren k und k' werden mit einem von **Bunsen***) eingeführten, von **Guldberg** und **Waage****) beibehaltenen Ausdrucke als „**Verwandtschaftscoefficienten**" bezeichnet. Dieselben haben die sehr einfache Bedeutung, dass sie das Verhältniss angeben, in welchem die concurrirenden Stoffe A und B zu A' und B' umgesetzt werden. Bezeichnen wir das Verhältniss der umgesetzten zu der nicht umgesetzten Anzahl von Aequivalenten, also die Quotienten

$$\frac{p'}{p} \quad \text{und} \quad \frac{q'}{q}$$

als die **Umsetzungsquotienten** der Stoffe A und B, so folgt für diese aus obiger Gleichung die Beziehung:

$$\frac{p'}{p} : \frac{q'}{q} = k : k';$$

das **Verhältniss der Umsetzungsquotienten ist constant und gleich dem der Affinitätscoefficienten.**

---

*) Lieb. Ann. 1853, **85**, 154.

**) Études, p. 7.

Von den in diesem Ausdrucke vorkommenden sechs Unbekannten sind die Quantitäten p, p', q, q' experimentell bestimmbar. Sind sie für irgend einen beliebigen Fall bekannt, so lassen sich zwar nicht die Verwandtschaftscoefficienten selbst, wohl aber deren Verhältniss zu einander berechnen.*)

Richten wir den Versuch so ein, dass

$$p + p' = q + q' = p' + q' = 1$$

ist, was wir einfach dadurch erreichen, dass wir A und B' oder A' und B im Verhältnisse der Aequivalente (z. B. ein Aequivalent der Säure A mit einem Aequivalente des Salzes B') zusammenbringen, so wird

$$p' = 1 - p = q, \qquad q' = 1 - q = p$$

und die Lösung enthält im Gleichgewichtszustande

$$p\,A + (1-p)\,B + (1-p)\,A' + p\,B'\;;$$

mithin wird

$$\frac{k}{k'} = \left(\frac{1-p}{p}\right)^2.$$

Da k und k' nicht einzeln bestimmt werden können, führen wir statt derselben zweckmässig eine einzige Constante ein, indem wir

$$\frac{k}{k'} = \varkappa^2$$

setzen, woraus

$$k : k' = \varkappa : \tfrac{1}{\varkappa}$$

folgt. Es stehen also auch $\varkappa$ und $\frac{1}{\varkappa}$ im Verhältnisse der Verwandtschaftscoefficienten zu einander. Durch Einführung von $\varkappa$ ergiebt sich

$$\varkappa^2 = \left(\frac{1-p}{p}\right)^2, \quad \varkappa = \frac{1-p}{p}\quad, \quad p = \frac{1}{1+\varkappa}\,.$$

Durch Einsetzen dieses Werthes für p erhalten wir jetzt für den Zustand des Gleichgewichtes

$$1\,A + \varkappa\,B + \varkappa\,A' + 1\,B'\,,$$

oder

$$\tfrac{1}{\varkappa}\,A + 1\,B + 1\,A' + \tfrac{1}{\varkappa}\,B'\,.$$

Es stellt also das Verhältniss des Coefficienten $\varkappa$ zur Einheit:

$$\varkappa : 1 \quad \text{oder} \quad 1 : \varkappa$$

das Verhältniss dar, in welchem die beiden concurrirenden Stoffe A und B in den durch die gestrichenen Zeichen

*) Vergl. W. Ostwald, Volumchemische Studien über Affinität, Magister-Dissertation, Dorpat 1877, S. 17; Journ. f. pr. Chem. 1877, **16**, 391; 1879, **19**, 471.

A' und B' ausgedrückten Zustand übergehen, z. B. zwei Säuren sich in eine Basis theilen, wenn alle drei in aequivalenten Mengen auf einander einwirken.

Hat man nun dieses Theilungsverhältniss für irgend ein beliebiges Verhältniss der activen Massen ermittelt, so kann man mittelst desselben den Gleichgewichtszustand jedes beliebigen anderen Massenverhältnisses berechnen. Ist die Theorie richtig, so hat man stets

$$k \frac{p}{q} = k' \frac{p'}{q'} \quad \text{oder} \quad \frac{p'}{p} : \frac{q'}{q} = k : k' = \varkappa : \tfrac{1}{\varkappa} \; ,$$

d. h. die Umsetzung findet so weit statt, dass das Verhältniss der Umsetzungsquotienten gleich dem der Verwandtschaftscoefficienten wird, welche Quantitäten der Stoffe man auch anwenden möge, vorausgesetzt nur, dass alle äusseren Bedingungen völlig gleich erhalten werden. Bestimmt man experimentell die Gesammtmenge jedes in der Lösung enthaltenen Stoffes, also z. B. beider Säuren (P und Q) und der Base (R), so hat man ferner

$$P = p + p' \; , \quad Q = q + q' \; , \quad R = p' + q' \; ,$$

mithin vier Gleichungen zur Bestimmung der vier Unbekannten p, p', q und q'.

Andererseits kann man aber ausser P, Q und R auch p, q, p' und q' experimentell bestimmen und die so gefundenen Werthe mit den aus vorstehenden Gleichungen berechneten vergleichen, um die Richtigkeit der Theorie zu prüfen. Diese Prüfung hat dieselbe bereits in vielen Fällen bestanden.

§ 243.

Sehr geeignet zur Prüfung der Theorie sind die oben angeführten Beobachtungen von Berthelot und Péan de Saint-Gilles über die Esterbildung. Setzen wir

$$\begin{aligned} A &= \text{Essigsäure} = C_2H_3O_2\text{-}H \; , & B &= \text{Wasser} = HO\text{-}H \\ A' &= \text{Essigester} = C_2H_3O_2\text{-}C_2H_5 \; , & B' &= \text{Alkohol} = HO\text{-}C_2H_5 \; , \end{aligned}$$

so wird der endliche, erst nach längerer Zeit eintretende Gleichgewichtszustand dargestellt durch den Ausdruck:

$$p \; C_2H_4O_2 + p' \; C_4H_8O_2 + q \; H_2O + q' \; C_2H_6O \; ,$$

in welchem nach der Theorie die Umsetzungsquotienten im Verhältniss der Affinitätscoefficienten stehen, also

$$\frac{p}{p'} : \frac{q}{q'} = \frac{1}{\varkappa} : \varkappa \quad \text{oder} \quad \frac{p'q}{pq'} = \varkappa^2$$

sein soll.

Durch die Untersuchung der genannten Autoren, welche die übrig bleibende Säuremenge p acidimetrisch bestimmten, wurde zunächst festgestellt, dass dieser Gleichgewichtszustand derselbe ist, mag man Alkohol und Säure oder in entsprechender Menge Ester und Wasser zusammenbringen. Er braucht geraume Zeit zu seiner Herstellung, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist.

Werden P Mol.-Gew. Essigsäure und Q' Mol.-Gew. Alkohol zusammengebracht, so haben wir, nachdem x Mol.-Gew. Ester und ebensoviel Mol.-Gew. Wasser entstanden sind nach der Gleichung:

$$x\, C_2H_3O_2{-}H + x\, HO{-}C_2H_5 = x\, C_2H_3O_2{-}C_2H_5 + x\, HOH,$$

den Zustand:

$$(P-x)\, C_2H_4O_2 + x\, C_4H_8O_2 + (Q-x)\, C_2H_6O + x\, H_2O.$$

Bezeichnen wir mit ξ den Grenzwerth, welchen das mit der Zeit wachsende x im Gleichgewichtszustande annimmt, so haben wir für diesen

$$p = P - \xi, \qquad p' = q = \xi, \qquad q' = Q' - \xi.$$

Um ξ für jeden Fall berechnen zu können, müssen wir zunächst den Werth des Verwandtschaftscoefficienten $\varkappa$ ermitteln, wozu eine experimentelle Bestimmung von ξ in einem einzigen beliebigen Falle ausreicht.

Für $P = Q'$ wurde beobachtet

$$p = 0{,}335\, P, \text{ woraus } p' = q = \xi = 0{,}665\, P,\ q' = 0{,}335\, P,$$

$$\varkappa^2 = \frac{p'q}{pq'} = \left(\frac{\xi}{1-\xi}\right)^2 = 3{,}94, \qquad \varkappa = \frac{\xi}{1-\xi} = 1{,}985$$

wofür man in runder Zahl auch

$$\varkappa^2 = 4, \qquad \varkappa = 2$$

setzen kann. Bei Anwendung gleicher Aequivalente von Säure und Alkohol ist also das Verhältniss der esterificirten zur übrig bleibenden Säure wie 2 : 1.

Sind von vornherein ausser der Säure und dem Alkohol noch P' Mol.-Gew. Ester und Q Mol.-Gew. Wasser vorhanden, so haben wir für den Gleichgewichtszustand:

$$p = (P - \xi),\ p' = (P' + \xi),\ q = (Q + \xi),\ q' = (Q' - \xi)$$

und erhalten durch Einsetzen dieser Werthe in die Gleichung für $\varkappa^2$

$$\varkappa^2 = \frac{(P' + \xi)\,(Q + \xi)}{(P - \xi)\,(Q' - \xi)},$$

für ξ den Ausdruck:

$$\xi = \frac{\varkappa^2(P+Q')+(P'+Q)}{2(\varkappa^2-1)} \mp \sqrt{\left(\frac{\varkappa^2(P+Q')+(P'+Q)}{2(\varkappa^2-1)}\right)^2 + \frac{P'Q-\varkappa^2 PQ'}{\varkappa^2-1}},$$

in welchem das obere Zeichen gilt, wenn $\varkappa^2 > 1$, das untere dagegen, wenn $\varkappa^2 < 1$ ist. Für $\varkappa^2 = 4$ wird demnach:

$$\xi = \frac{4P+4Q'+P'+Q}{6} - \sqrt{\left(\frac{4P+4Q'+P'+Q}{6}\right)^2 + \frac{P'Q+4PQ'}{3}}.$$

Zur Prüfung der Theorie kann man nun einerseits nach dieser Formel die umgesetzte Menge ξ berechnen, andererseits aber dieselbe unmittelbar aus jeder einzelnen Beobachtung ableiten. In nachstehender Tafel sind diese Werthe als „beobachtet", jene als „berechnet" neben einander gestellt. Drittens kann man aber auch $\varkappa^2$ aus den einzelnen Beobachtungen ermitteln und erhält so die in der vorletzten Spalte aufgeführten Werthe.

Säure P	Alkohol Q'	Ester P'	Wasser Q	ξ beob.	ξ berechn.	$\varkappa^2$	$\Delta\varkappa^2$
1	1	0	0	0,665	0,667	3,94	+ 0,21
1	2	0	0	0,828	0,845	3,40	— 0,33
1	4	0	0	0,902	0,930	2,68	— 1,05
2	1	0	0	0,858	0,845	3,61	— 0,12
1	1	1,6	0	0,521	0,492	4,82	+ 1,09
1	1	0	3	0,407	0,409	3,96	+ 0,23
1	1	0	23	0,116	0,131	3,43	— 0,30
1	2	0	98	0,073	0,073	4,01	+ 0,28
					Mittel	3,73	

In Anbetracht der Schwierigkeit vollkommen genauer Beobachtungen stimmen die für ξ berechneten Werthe genügend mit den gefundenen überein.

Die Werthe von $\varkappa^2$ sind zwar nicht gleich, wie die Theorie verlangt, aber ihre Abweichungen vom Mittel, $\Delta\varkappa^2$, gehen ganz unregelmässig nach beiden Seiten, rühren also wahrscheinlich hauptsächlich von Beobachtungsfehlern her. Da nach der Art der Beobachtung (Bestimmung von p) der Werth von ξ eher zu klein als zu gross gefunden wird, so ist auch der Mittelwerth von $\varkappa^2$ wahrscheinlich etwas zu klein und der oben angenommene Werth $\varkappa^2 = 4$ annähernd richtig.

Die Theorie von **Guldberg** und **Waage** wird also durch die Beobachtung bestätigt. Die Esterbildung aus Essigsäure und Alkohol geht demnach so weit, bis das Verhältniss der esterificirten zur übrig gebliebenen Säure gleich dem Vierfachen des Verhältnisses der übrig gebliebenen Anzahl Molekeln Alkohol zu der Anzahl der Molekeln Wasser ist.

§ 244.

Im Anschlusse an die Untersuchung von **Berthelot** und **Péan de Saint-Gilles** hat **Menschutkin***) die Geschwindigkeit und den Grenzwerth der Esterification durch Essigsäure für verschiedene Arten von Alkoholen untersucht und gefunden, dass beide innerhalb einer und derselben Art von Alkoholen sehr nahe gleich, bei verschiedenen Arten aber sehr verschieden sind. Am schnellsten und weitesten werden die primären (vergl. § 135) gesättigten Alkohole $C_n H_{2n+2} O$ esterificirt. Es besteht nur der Unterschied, dass die niederen, in Wasser löslichen Glieder dieser Reihe etwas schneller, aber weniger vollständig esterificirt werden als die höheren, in Wasser nicht löslichen, deren Ester auch durch Wasser weniger leicht zersetzt werden. Ihnen reihen sich zunächst die primären ungesättigten Alkohole an und diesen die secundären gesättigten, denen wiederum die secundären ungesättigten nachstehen. Ganz zuletzt folgen die tertiären Alkohole, für welche die Geschwindigkeit sehr klein, die Grenze aber, da sich die Ester unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen zersetzen, nicht genau zu bestimmen ist. Ihnen ganz ähnlich verhalten sich die Phenole, für welche sowohl die Geschwindigkeit wie die Grenze bestimmbar ist.

Nachstehende Tafel enthält die Ergebnisse der Arbeit **Menschutkin's**. In den Versuchen war stets $P = Q'$, die Temperatur, wo es nicht anders angegeben, 154° C. Ausser den nach 120 Stunden erreichten Grenzwerthen ξ und den aus diesen berechneten $\varkappa^2$ und $\varkappa$ ist noch die sogenannte Anfangsgeschwindigkeit, das ist der innerhalb der ersten Stunde esterificirte Theil der Säure, resp. des Alkohols, unter G angegeben.

---

*) **Liebig's** Ann. 1869, **195**, 334, **197**, 193.

	$\mathfrak{M}$	G	ξ	$\varkappa$	$\varkappa^2$
äre Alkohole.					
gesättigte:					
ohol	C_1H_4O	0,556	0,696	2,29	5,24
ohol	C_2H_6O	0,469	0,666	2,00	4,00
opylalkohol	C_3H_8O	0,469	0,668	2,01	4,05
tylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,469	0,673	2,06	4,24
kohol	$C_4H_{10}O$	0,449	0,674	2,07	4,28
tylalkohol	$C_8H_{18}O$	0,466	0,723	2,61	6,81
ıol	$C_{16}H_{34}O$	—	0,804	4,10	16,83
ngesättigte:					
ıol	C_3H_6O	0,361	0,594	1,46	2,14
ohol	C_7H_8O	0,386	0,608	1,55	2,41
däre Alkohole.					
gesättigte:					
arbinol	C_3H_8O	0,277	0,605	1,53	2,35
thylcarbinol	$C_4H_{10}O$	0,226	0,593	1,46	2,12
nethylcarbinol ..	$C_5H_{12}O$	0,189	0,593	1,46	2,12
rbinol	$C_5H_{12}O$	0,169	0,587	1,42	2,02
hylcarbinol	$C_8H_{18}O$	0,212	0,620	1,63	2,66
ngesättigte:					
ylcarbinol	$C_5H_{10}O$	0,149	0,523	1,07	1,20
binol	$C_7H_{12}O$	0,103	0,501	1,02	1,01
iäre Alkohole.					
gesättigte.					
carbinol	$C_4H_{10}O$	0,022	0,071*)		
ıethylcarbinol ..	$C_5H_{12}O$	0,012	0,034		
ethylcarbinol	$C_6H_{14}O$	0,018	0,019		
ıethylcarbinol ..	$C_6H_{14}O$	0,021	—		
limethylcarbinol.	$C_6H_{14}O$	0,009	0,016		
ngesättigte:					
thylcarbinol	$C_6H_{12}O$	0,038	0,075		
ylcarbinol	$C_8H_{16}O$	0,000	0,034		
pylcarbinol	$C_{10}H_{20}O$	0,000	0,006		
thylcarbinol	$C_8H_{14}O$	0,000	0,003		
pylcarbinol	$C_{10}H_{18}O$	0,000	0,003		
Phenole.					
....	C_6H_6O	0,018	0,090	0,099	0,0098
l	C_7H_8O	0,018	0,097	0,107	0,0115
....	$C_{10}H_{14}O$	0,058	0,095	0,105	0,0110
ol	$C_{10}H_8O$	—	0,063	0,067	0,0045

*) Bei 100° $\xi = 0,123$.

Vergleichen wir diese Zahlen unter Berücksichtigung der in diesen verschiedenen Klassen von alkoholartigen Stoffen angenommenen (in § 132, S. 277, besprochenen) Atomgruppirung, so können wir sagen, dass die Esterbildung um so leichter und vollständiger vor sich geht, mit je mehr Wasserstoff, und um so schwieriger, mit je mehr Kohlenstoff dasjenige Kohlenstoffatom unmittelbar in Verbindung steht, an welches das Hydroxyl, OH, gebunden ist. Daneben übt aber noch die Mischbarkeit des Alkoholes und seines Esters mit Wasser einen unverkennbaren Einfluss.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass, wo ξ sehr klein ist, der Werth von $\varkappa$ keine grosse Genauigkeit besitzt.

Auch für verschiedene Säuren hat Menschutkin*) die Geschwindigkeit und die Grenze der Esterbildung mit Aethyl- und Isobutylalkohol bei 154° C festgestellt. In nachstehender Tafel sind die mit Aethylalkohol erhaltenen Zahlen durch Sternchen bezeichnet. Sie zeigen, dass die Aethylesterbildung etwas schneller, aber in der Regel nicht ganz so weit geht als die des Isobutylesters.

	$\mathfrak{M}$	G	ξ	$\varkappa$	$\varkappa^2$
a. Primäre Säuren:					
Ameisensäure [1])	$C_1 H_2 O_2$	0,617	0,642	1,79	3,22
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	0,444	0,674	2,07	4,28
"	"	0,470*	0,666*	2,00*	4,00*
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	0,412	0,687	2,20	4,82
Norm. Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	0,333	0,695	2,28	5,19
" "	"	0,360*	0,688*	2,21*	4,86*
" Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	0,331	0,698	2,31	5,34
" "	"	0,346*	0,698*	2,31*	5,34*
" Octylsäure	$C_8 H_{16} O_2$	0,309	0,709	2,44	5,94
b. Secundäre Säuren:					
Isobuttersäure	$C_4 H_8 O_2$	0,290	0,695	2,28	5,19
Methyläthylessigsäure	$C_5 H_{10} O_2$	0,215	0,737	2,80	7,85
c. Tertiäre Säuren:					
Trimethylessigsäure	$C_5 H_{10} O_2$	0,083	0,727	2,66	7,09
Dimethyläthylessigsäure ..	$C_6 H_{12} O_2$	0,035	0,742	2,88	8,27
" " ..	"	0,054*	0,739*	2,83*	8,02*
Heptylsäure [2])	$C_7 H_{14} O_2$	0,004	—	—	—
Decenylsäure [2])	$C_{10} H_{20} O_2$	0,005	—	—	—

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1879, **12**, 2168.

[1]) Bei 100°, da sich die Säure bei höherer Temperatur zersetzt.

[2]) Säuren von noch nicht genau untersuchter Constitution.

Die hier als primär, secundär und tertiär bezeichneten, d. h. gen Säuren, deren Carboxyl, $-CO-OH$, mit denselben nten verbunden angenommen wird, wie das Hydroxyl, OH, tsprechend bezeichneten Alkohole, unterscheiden sich nicht blich. Während die Geschwindigkeit von den primären zu cundären und von diesen zu den tertiären stetig abnimmt, sich dagegen der Grenzwerth im entgegengesetzten Sinne. Aehnliche Ergebnisse hat derselbe Autor auch an ungesät- Säuren verschiedener Constitution, so wie an mehrwerthigen olen und Phenolen erhalten*). Durch seine zahlreichen atischen Untersuchungen ist es ihm gelungen, die Geschwin- t und die Grenze der Esterbildung zu einem werthvollen scheidungsmittel der Alkohole und Säuren verschiedener Con- on auszubilden.

§ 245.

Die Vertheilung zweier Säuren auf eine zur völligen Sättigung unzureichende Menge einer Base lässt sich analytisch nicht men, wenn alle entstehenden Verbindungen in Lösung bleiben. ist es möglich, sie aus verschiedenen die Umsetzung begleiten- orgängen zu berechnen. Julius Thomsen hat zu diesem e die Wärmewirkungen benutzt, welche bei der Mischung nter Lösungen dieser Stoffe stattfinden**). Er ging dabei von dem Grundgedanken aus: „Es entwickeln die verschiedenen n bei der Neutralisation mit derselben Basis eine ungleich e Wärmemenge; wenn deshalb eine Säure eine andere aus Verbindung mit der Basis verdrängt, wird diese Zersetzung Salzes sich durch eine Wärmetönung äussern, indem bald Wärmeentwickelung, bald eine Wärmeabsorption stattfindet, chdem die freie Säure oder die Säure des Salzes die grössere ralisationswärme besitzt. Aus der Grösse der Wärmetönung sich der Umfang der Zersetzung bestimmen.“ Zu dieser nmung war aber eine grosse Reihe von Versuchen erforderlich, elchen die thermochemische Wirkung je zweier von allen in cht kommenden Stoffen abgeleitet werden konnte. Es musste dert die Wirkung jeder Säure auf die Base untersucht werden,

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 162, 163, 1812, 1814. Vollständige menstellung: Ann. chim. phys. [5] 1880, **20**, 289; ferner daselbst, 1883, **30**, 81.
) Ueber Berthollet's Affinitätstheorie, Pogg. Ann. 1869, **138, 65—102. . Unters. **1**, 97 ff.

dann die Wirkung jeder derselben auf ihr eigenes Salz und auf das der anderen und endlich die beider Säuren auf einander; und zwar waren diese Versuche meist mit verschiedenen Gewichtsmengen der Stoffe anzustellen. Die Quantität des als Lösungsmittel dienenden Wassers wurde dagegen nur wenig variirt, so dass das Ergebniss der Versuche nur für verdünnte Lösungen Geltung hat. Damit es zuverlässig sei, war eine möglichst grosse Genauigkeit aller einzelnen Bestimmungen erforderlich, ohne welche das Endergebniss leicht hätte illusorisch werden können.

Sind A und B die Aequivalentgewichte zweier Säuren und A' und B' die ihrer Salze, so befinden sich im Gleichgewichtszustande neben einander in Lösung die Quantitäten

$$pA + p'A' + qB + q'B' ,$$

für welche wieder die Beziehung Geltung hat, dass die Umsetzungsquotienten sich wie die Verwandtschaftscoefficienten verhalten:

$$\varkappa \frac{p}{p'} = \frac{1}{\varkappa} \frac{q}{q'} \quad \text{oder} \quad \frac{p'q}{pq'} = \varkappa^2 = const.$$

Werden die vier Stoffe in diesen Quantitäten gemischt, so findet keine Wärmetönung statt. Jedes andere Mischungsverhältniss erzeugt eine solche, sofern die zur Erreichung des Gleichgewichts erforderlichen Umsetzungen mit einer Wärmetönung verbunden sind.

Um hier zunächst die Constante $\varkappa^2$ zu bestimmen, untersuchte Thomsen die beiden möglichst einfachen Fälle, dass 1 Aequivalent A auf 1 Aequivalent B' und 1 Aequivalent B auf 1 Aequivalent A' einwirkt. In diesen Fällen ist wieder

$$p + p' = 1 , \quad q + q' = 1 , \quad p' + q' = 1 ,$$

mithin der Gleichgewichtszustand:

$$pA + (1-p)A' + (1-p)B + pB'$$

oder, wenn wir berücksichtigen, dass nach § 242 $\frac{1-p}{p} = \varkappa$ ist, auch:

$$A + \varkappa A' + \varkappa B + B' .$$

Sind nun die Neutralisationswärmen, d. h die Wärmetönungen bei der vollständigen Neutralisation eines Aequivalentes jeder der beiden Säuren

$$W(A) \text{ und } W(B) ,$$

so erzeugt der theilweise Austausch der Base bei der Mischung von $1A$ mit $1B'$ die W. T.

$$(A:B') = (1-p)\,[W(A) - (W(B)] ,$$

bei der Mischung von *1 B* mit *1 A'* dagegen

$$(B:A') = p\ [W(B) - W(A)]\ ;$$

denn in ersterem Falle werden $(1-p)$ Aeq. des Salzes A', im zweiten p Aeq. des Salzes B' gebildet, dagegen im ersteren $(1-p)$ Aeq. der Säure B, im zweiten p Aeq. der Säure A in Freiheit gesetzt, wozu deren Neutralisationswärme verbraucht wird, also negativ in Rechnung zu stellen ist.

Daneben finden noch secundäre Wärmetönungen statt, welche durch die Wechselwirkung der übrigen Stoffe hervorgebracht werden. Während nach Thomsen's Versuchen durch die Wirkung der einen der von ihm untersuchten Säuren auf die andere und der Salze auf einander keine messbaren Wirkungen erzeugt werden, giebt jede Säure mit ihrem eigenen Salze eine grössere oder geringere Wärmetönung. Diese Nebenwirkungen sind aber in beiden Fällen die gleichen, da sie nur von den entstehenden Quantitäten der Säuren und Salze abhängen; denn im ersten Falle entsteht $(1-p)\ A'$, welches auf $p\ A$, und $(1-p)\ B$, welches auf $p\ B'$ einwirkt. Im zweiten Falle entsteht $p\ A$ und wirkt auf das übrig gebliebene $(1-p)\ A'$ und $p\ B'$, wirkend auf $(1-p)\ B$.

Bei der Mischung von $1\ A$ und $1\ B'$ ist also die volle Wärmetönung:

$$(A:B') = (1-p)\,[W(A) - W(B)] + ((1-p)A', pA) + ((1-p)B, pB')$$

und bei der von $1\ A'$ und $1\ B$:

$$(B:A') = p\,[W(B) - W(A)] + (p\,A, (1-p)\,A') + (p\,B', (1-p)\,B)\ .$$

Nach dem allgemeinen Grundsatze der mechanischen Wärmetheorie, dass die Wärmetönung nur vom Anfangs- und Endzustande eines Systemes abhängt und nicht von dem Wege, auf welchem der Uebergang erfolgte, muss, wie auch obige Ausdrücke ergeben,

$$(A:B') - (B:A') = W(A) - W(B)$$

sein. Thomsen fand für

$$A = \tfrac{1}{2}H_2SO_4\,,\ A' = \tfrac{1}{2}Na_2SO_4\,,\ B = HNO_3\,,\ B' = NaNO_3$$

$$(A:B') - (B:A') = 288^{cal} - (-1752^c) = 2040^c$$

$$W(A) - W(B) = 15689^c - 13617^c = 2072^c$$

und für

$$A = \tfrac{1}{2}H_2SO_4\,,\ A' = \tfrac{1}{2}Na_2SO_4\,,\ B = HCl\,,\ B' = NaCl$$

$$(A:B') - (B:A') = 244^c - (-1682^c) = 1926^c$$

$$W(A) - W(B) = 15689^c - 13740^c = 1949^c$$

Theorie und Beobachtung stimmen also, bis auf sehr kleine, von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern herrührende Abweichungen, ganz vorzüglich mit einander überein.

§ 246.

Nach Einsetzen der experimetell gefundenen Werthe

$$(A:B') = 288^c,\quad (B:A') = -1752^c \text{ für } B = HNO_3$$

$$\text{und } (A:B') = 244^c,\quad (B:A') = -1682^c \text{ für } B = HCl$$

in obige Ausdrücke für $(A:B')$ und $(B:A')$ lässt sich p nicht ohne weiteres berechnen, da die in der 2ten und 3ten Klammer stehenden Werthe der durch Wirkung der Säuren auf ihre Salze hervorgebrachten W. T. mit p veränderlich sind. Thomsen fand

$$\tfrac{1}{2}(Na_2SO_4 : nH_2SO_4) = -\frac{n}{n+0{,}8}\cdot 1650^c;$$

$$(NaNO_3 : HNO_3) = -36^c;\ (NaCl, HCl) = -32^c.$$

Darnach ist die Wärmetönung aus $\frac{p}{2}\ H_2SO_4$ und $\frac{1-p}{2}\ Na_2SO_4$:

$$\frac{1-p}{2}\left(Na_2SO_4 : \frac{p}{1-p}\ H_2SO_4\right) = -\frac{p\,(1-p)}{0{,}2\,p+0{,}8}\cdot 1650^c$$

und die der entsprechenden Menge der beiden anderen Säuren und ihrer Salze, wenn wir sie, was bei der Kleinheit derselben erlaubt erscheint, der Quantität der freien Säure proportional setzen,

$$p\,(NaNO_3 : (1-p)\ HNO_3) = -(1-p)\ 36^c$$

$$\text{und } p\,(NaCl : (1-p)\ HCl) = -(1-p)\ 32^c.$$

Demnach haben wir zur Bestimmung von p die Gleichungen a) für Schwefelsäure und Salpetersäure:

$$(A:B')^a = (1-p)\cdot 2072^c - \frac{p\,(1-p)}{0{,}2\,p+0{,}8}\cdot 1650^c - (1-p)\cdot 36^c = 288^c$$

$$(B:A')^a = -p\cdot 2072 - \frac{p\,(1-p)}{0{,}2\,p+0{,}8}\cdot 1650 - (1-p)\cdot 36 = -1752^c,$$

und b) für Schwefelsäure und Salzsäure:

$$(A:B')^b = (1-p)\cdot 1949^c - \frac{(p\,1-p)}{0{,}2\,p+0{,}8}\cdot 1650^c - (1-p)\cdot 32^c = 244^c$$

$$(B:A')^b = -p\cdot 1949 - \frac{(p\,1-p)}{0{,}2\,p+0{,}8}\cdot 1650 - (1-p)\cdot 32 = -1682.$$

Indem Thomsen diese Gleichungen (unter Weglassung des dritten sehr kleinen Gliedes) durch Probiren verschiedener Werthe für p auflöste, fand er, dass

$$p = {}^2/_3$$

beiden Fällen genüge. Es ist nämlich für diesen Werth

	beobachtet	berechnet	Differenz
$(A:B')^a$	288^c	286^c	-2^c
$(A:B')^b$	244	244	0
$(B:A')^a$	-1752	-1786	-34
$(B:A')^b$	-1682	-1703	-21 .

Rechnung und Beobachtung stimmen also bis auf sehr kleine, unvermeidliche Abweichungen überein. Durch Einsetzen des für p gefundenen Werthes erhalten wir für den Gleichgewichtszustand:

$$\tfrac{2}{3}\cdot\tfrac{1}{2}\,H_2SO_4 + \tfrac{1}{3}\cdot\tfrac{1}{2}\,Na_2SO_4 + \tfrac{1}{3}\,HNO_3 + \tfrac{2}{3}\,NaNO_3$$
$$\tfrac{2}{3}\cdot\tfrac{1}{2}\,H_2SO_4 + \tfrac{1}{3}\cdot\tfrac{1}{2}\,Na_2SO_4 + \tfrac{1}{3}\,HCl + \tfrac{2}{3}\,NaCl$$

und mit ganzen Coefficienten:

$$2\,H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2\,HNO_3 + 4\,NaNO_3$$
$$2\,H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2\,HCl + 4\,NaCl\ ,$$

oder, falls sich saures Sulfat bildet,

$$H_2SO_4 + 2\,HNaSO_4 + 2\,HNO_3 + 4\,NaNO_3$$
$$H_2SO_4 + 2\,HNaSO_4 + 2\,HCl + 4\,NaCl\ .$$

Bei Mischung der verdünnten Lösung je eines Aequivalentes beider Säuren mit einem Aequivalente Natron theilen sich also die Säuren so in die Basis, dass die Schwefelsäure nur zu einem Drittel, die Salpeter- oder Salzsäure aber zu zwei Dritteln gesättigt wird.

Zur Bestimmung der Constante $\varkappa$ haben wir

$$\varkappa^2 = \left(\frac{1-p}{p}\right)^2 = \frac{1}{4}\,, \qquad \varkappa = \frac{1}{2}\,, \qquad \frac{1}{\varkappa} = 2\,.$$

Setzen wir diesen Werth in den allgemeinen Ausdruck für $\varkappa$ ein, so erhalten wir

$$\varkappa^2 = \frac{p'\cdot q}{p\cdot q'} = \frac{1}{4}\,; \qquad \frac{1}{\varkappa^2} = \frac{p\cdot q'}{p'\cdot q} = 4$$

und daraus

$$\frac{p}{p'} = 4\,\frac{q}{q'} \qquad \text{oder} \qquad \frac{1}{2}\,\frac{p}{p'} = 2\,\frac{q}{q'}\ ^{*)}.$$

*) Thomsen gab Pogg. Ann. **138**, 90, den Werth $\frac{1}{2}$ an, später S. 498 aber 0,49, S. 507 dagegen 0,515. Seither benutzte er stets die Zahl 0,49. Da die Beobachtungen nicht mit Sicherheit für die eine oder die andere Zahl entscheiden, habe ich oben die runde Zahl 0,5 gesetzt.

In Worten ausgedrückt heisst dies:

Die Salpeter- (oder Salz-)säure und Schwefelsäure theilen sich in eine zur Sättigung beider nicht ausreichende Menge Basis in verdünnter Lösung so, dass das Verhältniss der Aequivalente der ungesättigt bleibenden Schwefelsäure zu den gesättigten stets das Vierfache des Verhältnisses der ungesättigten zu den gesättigten Aequivalenten Salpeter- (oder Salz-)säure ist.

Schreibt man obige Gleichung

$$\frac{1}{4}\,\frac{p}{q} = \frac{p'}{q'}$$

so lässt sich der Satz auch so aussprechen, dass das Verhältniss der Aequivalente Sulfat zu denen des Nitrates stets nur den vierten Theil vom Verhältnisse der freien Säuren zu einander ausmacht.

§ 247.

Werden P Aeq. Schwefelsäure und Q Aeq. Salpeter- oder Salzsäure mit 1 Aeq. Natron in verdünnter Lösung gemischt, so haben wir für den Gleichgewichtszustand

$$p\,\tfrac{1}{2}H_2SO_4 + p'\,\tfrac{1}{2}Na_2SO_4 + q\,HNO_3 + q'\,Na\,NO_3$$

die vier Bedingungen:

$$\frac{p}{p'} = 4\,\frac{q}{q'}, \quad p' + q' = 1, \quad p + p' = P, \quad q + q' = Q,$$

aus denen sich für die neutralisirten Aequivalente Schwefelsäure

$$p' = -\tfrac{1}{6}(4Q + P - 3)\sqrt{\tfrac{1}{3}P + [\tfrac{1}{6}(4Q + P - 3)]^2}$$

ergiebt.

Zur Prüfung der Theorie hat Thomsen eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, in welchen die durch die Mischung verschiedener Quantitäten der Säuren und ihrer Salze entstehenden Wärmetönungen experimentell bestimmt und mit den nach obiger und analogen Formeln berechneten verglichen wurden.

In den ersten vier Spalten nachstehender Tafel sind die mit einander gemischten Quantitäten der verschiedenen Stoffe nach Aequivalenten angegeben, in der fünften und sechsten die berechneten und gefundenen Werthe der Wärmetönung und in der siebenten deren Differenzen.

$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	HNO_3	$NaNO_3$	Wärmetönung		Diff.
				ber.	gef.	
0	1	$\frac{1}{8}$	0	— 462°	— 452°	— 10°
0	1	$\frac{1}{4}$	0	— 828	— 808	— 20
0	1	$\frac{1}{2}$	0	— 1331	— 1292	— 39
0	1	1	0	— 1773	— 1752	— 21
0	1	2	0	— 1974	— 2026	+ 52
0	1	3	0	— 2019	— 2050	+ 31
1	1	2	0	— 982	— 978	— 4
2	1	2	0	— 714	— 664	— 50
3	1	2	0	— 551	— 520	— 31
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	— 561	— 546	— 15
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 786	— 761	— 25
0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	— 933	— 968	+ 35
1	0	0	1	+ 298	+ 288	+ 10
2	0	0	1	+ 348	+ 379	— 31
		HCl	$NaCl$			
0	1	$\frac{1}{2}$	0	— 1279	— 1247	— 32
0	1	1	0	— 1691	— 1682	— 9
0	1	2	0	— 1870	— 1878	+ 8
0	1	4	0	— 1917	— 1896	— 21
1	0	0	1	+ 257	+ 244	+ 13
2	0	0	1	+ 292	+ 336	— 44

Bedenkt man, dass bei diesen Bestimmungen eine Wärmeeinheit etwa 0,001° C entspricht, die grösste vorkommende Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung also nur 0,05° C, so erscheint die Uebereinstimmung beider ganz ausgezeichnet, und damit die Anwendbarkeit der Guldberg-Waage'schen Regel auf diesen Fall als erwiesen.

§ 248.

Auf Grund dieser durch die Erfahrung hier so völlig bestätigten Regel lässt sich nun leicht die Vertheilung der Basis auf jede beliebige Quantität der beiden Säuren berechnen*).

Aus nachstehenden Tafeln ist ersichtlich, wie viel Aeq. Schwefelsäure (p') und wie viel Aeq. Salpetersäure $(1-p')$ durch Natron neutralisirt werden, wenn im ganzen P Aeq. Schwefelsäure und Q Aeq. Salpetersäure auf 1 Aeq. Basis vorhanden sind.

*) Ueber graphische Darstellung derartiger Grössen s. van't Hoff, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, **10**, 673.

p' (neutralisirte Aeq. Schwefelsäure).

für:	$P=1$	2	3	4	5	6
$Q=$						
1	0,33	0,46	0,54	0,59	0,63	0,67
2	0,16	0,26	0,33	0,39	0,44	0,48
3	0,10	0,17	0,24	0,29	0,33	0,37
4	0,07	0,13	0,18	0,23	0,27	0,30
5	0,05	0,10	0,15	0,19	0,22	0,25
6	0,04	0,09	0,12	0,16	0,19	0,22

$(1-p')$ (neutralisirte Aeq. Salpetersäure).

für:	$P=1$	2	3	4	5	6
$Q=$						
1	0,67	0,54	0,46	0,41	0,37	0,33
2	0,84	0,74	0,67	0,61	0,56	0,52
3	0,92	0,83	0,76	0,71	0,67	0,63
4	0,93	0,87	0,82	0,77	0,73	0,70
5	0,95	0,90	0,85	0,81	0,78	0,75
6	0,96	0,91	0,88	0,84	0,81	0,78

Diese Zahlen zeigen, dass neben überschüssiger Salpetersäure in der verdünnten Lösung nur verhältnissmässig geringe Mengen des schwefelsauren Salzes bestehen können. Es geht aus ihnen auch deutlich hervor, dass ausser dem relativen Verhältniss der beiden Säuren zu einander auch das zur Basis von Einfluss ist. Bei gleichen Aequivalenten beider Säuren z. B. wird um so weniger Sulfat gebildet, je grösser der Ueberschuss der freien Säuren ist; bei $P=Q=1$ geht ein Drittel, bei $P=Q=5$ dagegen nur wenig mehr als ein Fünftel der Basis an die Schwefelsäure.

Um eine bestimmte Vertheilung der Basis auf beide Säuren zu bewirken, sind dieselben in dem durch die Gleichungen

$$P=\frac{p'}{1-p'}\left(\varkappa^2 Q-(1-p')(\varkappa^2-1)\right)=\frac{p'}{1-p'}\,[4\,Q-3\,(1-p')]$$

$$Q=\frac{1-p'}{\varkappa^2 p'}\left(P+p'(\varkappa^2-1)\right)=\frac{1-p'}{4\,p'}\,(P+3\,p')$$

bestimmten Verhältnisse anzuwenden. Sollen z. B. von 1 Aeq. Natron die in der ersten Spalte nachstehender Tafel (s. f. S.) unter p' angegebenen Bruchtheile an Schwefelsäure gebunden bleiben, während die Lösung $Q=1,\ 2,\ 3$ u. s. w. Aeq. Salpetersäure enthält, so

müssen die am betreffenden Orte der Tafel verzeichneten Aequivalente Schwefelsäuse vorhanden sein.

Wie man sieht, wächst die zuzusetzende Menge Schwefelsäure sehr viel stärker als die Salpetersäure. Um z. B. zu bewirken, dass jene ein Drittel, diese zwei Drittel der Base neutralisire, muss man auf 1 Aeq. Salpetersäure 1 Aeq. Schwefelsäure anwenden, auf 2 aber 3, auf drei 5 u. s. w., auf n endlich (2 n — 1) Aeq. Schwefelsäure. Zwei Aeq. der letzteren, (2 n), genügen also in allen Fällen, mindestens $^1/_3$ Aeq. Base zu Sulfat zu machen. Damit die Base zu gleichen Theilen von beiden Säuren gebunden werde, muss $P = 4 \cdot Q - 1{,}5$ sein, d. h. es sind $1^1/_2$ Aeq. Schwefelsäure weniger als die vierfache Anzahl der Aeq. Salpetersäure erforderlich u. s. w.

$$P = \frac{p'}{1-p'}\,(4\,Q - 3\,(1-p'))$$

p'	P	$Q=1$	2	3	4	5
0,1	$0{,}444\,Q - 0{,}3 =$	0,14	0,59	1,03	1,48	1,92
0,2	$Q - 0{,}6 =$	0,4	1,4	2,4	3,4	4,4
0,25	$1{,}333\,Q - 0{,}75 =$	0,58	1,92	3,25	4,58	5,92
0,3	$1{,}714\,Q - 0{,}9 =$	0,81	2,53	4,24	5,96	7,67
0,333	$2 \cdot Q - 1 =$	1	3	5	7	9
0,4	$2{,}667\,Q - 1{,}2 =$	1,47	4,13	6,80	9,47	12,13
0,5	$4 \cdot Q - 1{,}5 =$	2,5	6,5	10,5	14,5	18,5
0,6	$6 \cdot Q - 1{,}8 =$	4,2	10,2	16,2	22,2	28,2
0,667	$8 \cdot Q - 2 =$	6	14	22	30	38
0,7	$9{,}333\,Q - 2{,}1 =$	7,23	16,57	25,90	35,23	44,57
0,75	$12 \cdot Q - 2{,}25 =$	9,75	21,75	33,75	45,75	57,75
0,8	$16 \cdot Q - 2{,}4 =$	13,6	29,6	45,6	61,6	77,6
0,9	$36 \cdot Q - 2{,}7 =$	33,3	69,3	105,3	141,3	177,3
1,0	$P = \infty$					

§ 249.

Für den Verwandtschafts- oder Affinitätscoefficienten $\varkappa$ hat J. Thomsen*) einen zunächst nur für Säuren und Basen benutzten Namen eingeführt. Da sich (nach § 242) zwei Säuren bei gleichen Aequivalenten in ein Aequivalent Base im Verhältniss von $\varkappa : 1$ theilen, so belegte er diese Grösse mit dem Namen der „Avidität“, indem er sie als „das Bestreben der Säuren nach Neutralisation“ definirte. Die Berechtigung zur Aufstellung dieses Begriffes

*) Pogg. Ann. 1869, **138**, 90; s. a. Thermochem. Unters. **1**, 115.

ist von Berthelot*) bestritten worden; aber mit Unrecht, da der Begriff unmittelbar aus dem thatsächlichen Verhalten der Stoffe hergeleitet ist.

Wenn bei Anwendung aequivalenter Mengen die eine Säure weniger Basis erhält als die andere, so ist ihre Fähigkeit diese zu binden geringer, und die Avidität Thomsen's das einfachste Maass derselben. Natürlich ist dieses Maass kein absolutes, sondern relativ, da sich die Avidität einer Säure nur mit der einer anderen vergleichen lässt. Thomsen hat die grösste beobachtete Avidität, die der Salpetersäure, zur Einheit genommen, so dass die Werthe der Avidität aller anderen stets durch Brüche dargestellt werden, z. B. die der Schwefelsäure:

$$Av\,(\tfrac{1}{2}H_2\,SO_4) = \tfrac{1}{\varkappa} = \tfrac{1}{2}$$

und entsprechend für jede andere Säure.

Wenn indessen kein Zweifel bestehen kann, dass der Begriff der „Avidität" thatsächlich berechtigt ist, so bleibt es eine andere Frage, ob dieser neue Ausdruck beibehalten werden soll. Dies ist meines Erachtens nur so lange zweckmässig, als der von Guldberg und Waage, Ostwald und anderen Forschern für denselben Begriff beibehaltene alte Ausdruck „Affinität" oder „Verwandtschaft" von anderen Autoren für eine hypothetische (in § 223 ff. besprochene) der Neutralisationswärme proportionale Grösse gebraucht wird, welche nichts weniger als ein Maass der Affinität ist.

Die Neutralisationswärmen

der Schwefelsäure $(\tfrac{1}{2}\,H_2SO_4Aq\;,\;NaOHAq) = 15689^c$
der Salpetersäure $(\;HNO_3Aq\;,\;NaOHAq) = 13617^c$

verhalten sich entgegengesetzt zu einander wie die wirklichen Affinitäten oder Aviditäten; denn die der Schwefelsäure ist um 15 % grösser als die der Salpetersäure, während ihre Affinität oder Avidität nur halb so gross ist als die der letzteren.

Die Neutralisationswärmen haben also gar nichts, was sie zu einem Maasse der Affinität geeignet machte. So lange aber der Missbrauch dauert, nach welchem sie als ein solches Maass betrachtet werden, ist es zur Vermeidung von Missverständnissen zweckmässig, den Namen der Avidität beizubehalten, um ihn vielleicht später wieder durch den althergebrachten der Affinität zu ersetzen.

---

*) Essai de Mécanique chimique, 2, 640.

§ 250.

Thomsen hat experimentell die Avidität, d. i. die Grösse $\frac{1}{\varkappa}$, einer grossen Anzahl von Säuren bestimmt und dieselbe für verschiedene Säuren sehr verschieden gross gefunden. Während in der Regel die Avidität einer und derselben Säure sich gleich bleibt, welche Basis auch zu ihrer Neutralisation dienen möge, fand Thomsen, dass die der Schwefelsäure mit der Natur der Base wechsele. Verglichen mit der der Salzsäure fand*) er dieselbe

von	$2NaOH$	$2KOH$	$2NH_3$	MgO_2H_2	MnO_2H_2	ZnO_2H_2	FeO_2H_2	CoO_2H_2	NiO_2H_2	CuO_2H_2
Av.	0,50	0,57	0,56	0,69	0,71	0,73	0,75	0,77	0,78	0,81

In der Regel hat Thomsen die Avidität für das Aequivalentgewicht der Säuren bestimmt, d. h. für den Fall, dass je ein Aequivalent der zu vergleichenden Säuren gleichzeitig auf ein Aeq. Basis (in der Regel $1\ NaOH$) einwirkte. Ausnahmsweise setzte er jedoch bei einigen mehrbasischen Säuren, welche die verschiedenen zu ihrer völligen Sättigung erforderlichen Aequivalente Natron mit ungleicher Kraft binden, besonders für die Orthophosphorsäure**), das Molekulargewicht an Stelle des Aequivalentgewichtes. Um in jeder Hinsicht vergleichbare Zahlen zu erhalten ist es zweckmässig, die Avidität aller mehrbasischen Säuren sowohl für das Aequivalent wie für das Molekulargewicht zu bestimmen, deren verschiedene Werthe sich leicht einer aus dem anderen herleiten lassen.

Zu diesem Zwecke hat man nur, wenn

$$\mathfrak{M} = n \cdot Aeq.\,,$$

das Molekulargewicht das n-fache des Aequivalentgewichtes ist, den Werth von p' aus der § 247 angegebenen Gleichung nach Einsetzen von

$$P = n \text{ und } Q = 1$$

zu berechnen und diesen Werth $\mathfrak{p}$ in den in § 249 entwickelten Ausdruck für die Avidität

$$(Av.) = \frac{1}{\varkappa}$$

einzusetzen. Man erhält so, da

$$Q - 1 = 0$$

ist,

---

*) Thermochem. Unters. **1**, 143.

) Pogg. Ann. 1870, **140, 94 und 505.

$$\mathfrak{p} = \frac{-(n+1) + \sqrt{4\varkappa^2 n + (n-1)^2}}{2(\varkappa^2 - 1)}$$

und für die Molekularavidität:

$$(Av)_M = \frac{\mathfrak{p}}{1-\mathfrak{p}} = \frac{-(n+1) + \sqrt{4\varkappa^2 n + (n-1)^2}}{2\varkappa^2 + n - 1 - \sqrt{4 + \varkappa^2 n + (n-1)^2}}$$

oder, wenn für $\varkappa^2$ die Avidität des Aequivalentes

$$\frac{1}{\varkappa} = (Av)_A = A$$

eingeführt wird,

$$(Av)_M = \frac{-(n+1)A^2 + A\sqrt{4n + (n-1)^2 A^2}}{2 + (n-1)A^2 - A\sqrt{4n + (n-1)^2 A^2}}$$

und für die speciellen Fälle

$$n = 2 \qquad (Av)_M = \frac{-3A^2 + A\sqrt{8 + A^2}}{2 - A\sqrt{8 + A^2}}$$

$$n = 3 \qquad (Av)_M = \frac{-4A^2 + A\sqrt{12 + 4A^2}}{2 - A\sqrt{12 + 4A^2}}$$

$$n = 4 \qquad (Av)_M = \frac{-5A^2 + A\sqrt{16 + 9A^2}}{2 - A\sqrt{16 + 9A^2}}$$

u. s. w.

§ 251.

Für 1 Aeq. Schwefelsäure $(\frac{1}{2}H_2SO_4)$ ist z. B.

$$n = 2, \quad (Av)_A = 0{,}49 = \frac{1}{\varkappa}, \quad \text{also } \varkappa^2 = 4{,}165,$$

woraus

$$\mathfrak{p} = 0{,}45 \quad \text{und} \quad 1 - \mathfrak{p} = 0{,}55$$

sich ergiebt. Bringen wir also (in verdünnter Lösung) 1 Aeq Natron mit 1 Aeq. Salpetersäure und 2 Aeq. oder 1 Mol.-Gew Schwefelsäure zusammen, so haben wir den Vorgang:

$$1\,NaOH + 1\,HNO_3 + 1\,H_2SO_4 =$$

$$0{,}55\,NaNO_3 + 0{,}55\,HNO_3 + 0{,}45\,(\tfrac{1}{2}Na_2SO_4) + 1{,}55\,(\tfrac{1}{2}H_2SO_4) =$$

$$0{,}55\,NaNO_3 + 0{,}45\,HNO_3 + 0{,}45\,NaHSO_4 + 0{,}55\,H_2SO_4.$$

Die Avidität für gleiche Molekulargewichte ergiebt sich zu:

$$(Av)_M = \frac{0{,}45}{0{,}55} = 0{,}82$$

und daraus der für die Berechnung nach Molekulargewichten geltende Werth des Coefficienten $\varkappa^2$

$$\chi^2 = \left(\frac{1}{0,82}\right)^2 = 1,48 .$$

Setzt man, wie oben geschah, $\varkappa^2 = 4$ und $(Av)_A = 0,5$, so erhält man, wenig abweichend,

$$(Av)_M = 0,84 \text{ und } \chi^2 = 1,38 .$$

Umgekehrt kann man natürlich auch die Avidität des Aequivalentes berechnen, wenn die des Molekulargewichtes gegeben ist. So fand z. B. Thomsen für Orthophosphorsäure

$$\text{für } \mathfrak{M} = H_3PO_4 , \quad n = 3 , \quad (Av)_M = 0,24 ,$$

d. h. wenn 1 Aeq. Natron mit 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Mol.-Gew. oder 3 Aeq. Orthophosphorsäure in verdünnter Lösung zusammengebracht werden, so vertheilt sich das Natron auf beide Säuren im Verhältniss von

$$1 : 0,24 = \frac{1}{1,24} : \frac{0,24}{1,24} = 0,81 : 0,19$$

so dass die Lösung enthält:

$$0,81\, NaNO_3 + 0,19\, HNO_3 + 0,19\, NaH_2PO_4 + 0,81\, H_3PO_4 ,$$

oder in Aequivalentgewichten:

$$0,81\, NaNO_3 + 0,19\, HNO_3 + 0,19\, (\tfrac{1}{3}Na_3PO_4) + 2,81\, (\tfrac{1}{3}H_3PO_4) .$$

Hieraus ergiebt sich

$$\varkappa^2 = \frac{0,81}{0,19} \cdot \frac{2,81}{0,19} = 63,0$$

$$(Av)_A = \frac{1}{\varkappa} = 0,13 .$$

Zu denselben Zahlen gelangen wir durch folgende Betrachtung. Mischen wir die drei Stoffe zu gleichen Mol.-Gew., also so, dass 3 Aeq. Phosphorsäure auf 1 Aeq. Natron und 1 Aeq. Salpetersäure kommen, so haben wir in Lösung

$$p'\, (\tfrac{1}{3}Na_3PO_4) + p\, (\tfrac{1}{3}H_3PO_4) + q'\, NaNO_3 + q\, HNO_3 .$$

Die Coefficienten sind bestimmt durch die Gleichungen:

$$p + p' = 3 , \qquad q + q' = 1 = p' + q' , \qquad \varkappa^2 = \frac{p}{p'} \cdot \frac{q'}{q} ,$$

so dass wir auch schreiben können:

$$p'(\tfrac{1}{3}Na_3PO_4) + (3-p')(\tfrac{1}{3}H_3PO_4) + (1-p')\,NaNO_3 + p'\,HNO_3$$

$$\varkappa^2 = \frac{3-p'}{p'} \cdot \frac{1-p'}{p'} .$$

Schreiben wir aber Molekulargewichte und beachten zugleich, dass in Wirklichkeit stets nur saures Phosphat entsteht, so erhalten wir für denselben Gleichgewichtszustand den Ausdruck:

$$p'(NaH_2PO_4) + (1-p')\,H_3PO_4 + (1-p')\,NaNO_3 + p'\,HNO_3,$$

mithin

$$\chi^2 = \frac{1-p'}{p'} \cdot \frac{1-p'}{p'}$$

und

$$\varkappa^2 : \chi^2 = (3-p') : (1-p') .$$

$$\chi^2 = \varkappa^2 \frac{1-p'}{3-p'} = \varkappa^2 \cdot \frac{0,81}{2,81} .$$

Für die beiden Aviditäten folgt hieraus:

$$(Av)_A : (Av)_M = \chi : \varkappa = \sqrt{1-p'} : \sqrt{3-p'}$$

$$(Av)_A = \sqrt{\frac{1-p'}{3-p'}} \cdot (Av)_M = 0,24 \cdot \sqrt{\frac{0,81}{2,81}} = 0,13 .$$

Allgemein erhalten wir auf demselben Wege für eine Säure, deren Mol.-Gew. n Aeq. Gew. umfasst:

$$(Av)_A : (Av)_M = \sqrt{1-p'} : \sqrt{n-p'} ,$$

wo für p' wieder der oben mit p bezeichnete Werth zu setzen ist.

§ 252.

Die bis jetzt nach Thomsen's Methode bestimmten Aviditäten sind in nachstehender Tafel verzeichnet. Die Werthe von $(Av)_A$ sind, mit Ausnahme der oben besprochenen Phosphorsäure, die von Thomsen*) angegebenen, die von $(Av)_M$, $\varkappa^2$ und χ^2 von mir aus diesen berechnet.

*) Pogg. Ann. **140**, 505.

	M	$(Av)_M$	χ^2	n	$(Av)_A$	$\varkappa^2$
Salpetersäure	HNO_3	1	1	1	1	1
Chlorwasserstoff	HCl	1	1	1	1	1
Bromwasserstoff*)	HBr	0,89	1,26	1	0,89	1,26
Jodwasserstoff*)	HJ	0,79	1,60	1	0,79	1,60
Schwefelsäure	H_2SO_4	0,83	1,48	2	0,49	4,16
Selensäure	H_2SeO^4	0,75	1,78	2	0,45	5,00
Oxalsäure	$H_2C_2O_4$	0,40	6,25	2	0,26	14,8
Orthophosphorsäure	H_3PO_4	0,24	17,36	3	0,13	59,2
Citronensäure	$H_3C_6H_5O_7$	0,09	123,5	3	0,05	400
Weinsäure	$H_2C_4H_4O_6$	0,07	204	2	0,05	400
Fluorwasserstoff	HF	0,05	400	1	0,05	400
Essigsäure	$HC_2H_3O_2$	0,03	1100	1	0,03	1100
Borsäure	HBH_2O_3	0,01	10000	1	0,01	10000
Kieselsäure	H_2SiO_3	0,00	—	2	0,00	—
Blausäure	HCN	0,00	—	1	0,00	—

Die Avidität verschiedener Säuren zeigt sich nach diesen Zahlen ungemein verschieden, und zwar auch die mancher einander sonst sehr ähnlicher Säuren. Besonders auffällig ist, dass die Flusssäure von den drei anderen Wasserstoffsäuren so sehr weit abweicht. Dass die Salpetersäure eine so viel grössere Avidität besitzt als die gewöhnliche Phosphorsäure, ist, bei aller Aehnlichkeit zwischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen, wohl weniger auffällig, da jene ein- und diese dreibasisch ist; aber auch die der Salpetersäure ganz analog zusammengesetzte Metaphosphorsäure HPO_3 scheint eine nur geringe Avidität zu besitzen, welche sich indessen nicht genau bestimmen lässt, weil die Säure durch die Einwirkung des Wassers schnell in Orthophosphorsäure übergeht. Von den organischen Säuren übertrifft die Oxalsäure alle anderen bedeutend; selbst die Citronensäure steht ihr weit nach.

In nachstehender Tafel sind die Aviditäten mit den durch die Neutralisation je eines Aequivalentes der Säuren mit Natron hervorgerufenen Wärmetönungen (W. T.) nach J. Thomsen**) zusammengestellt. Man sieht, dass dieses vermeintliche Maass der

*) Nach W. Ostwald (Journ. f. prakt. Chem. [2] 1883, **28**, 474) ist die Avidität von HBr und HJ nicht unerheblich grösser und nur wenig kleiner als die der Salzsäure.

) Thermochemische Untersuchungen, **1, S. 294 ff. und 308; die Neutralisationswärmen sind auch zusammengestellt: Gmelin-Kraut Handb. I. 1, S. 618; A. Naumann, Thermochemie S. 356 ff.

Affinität eine ganz andere Reihenfolge der Säuren hätte vermuthen lassen.

	Aequivalent	$(Av)_A$	W. T.
Salpetersäure	HNO_3	1	13680
Chlorwasserstoff	HCl	1	13740
Bromwasserstoff	HBr	0,89	13750
Jodwasserstoff	HJ	0,79	13675
Schwefelsäure	$\frac{1}{2}\ H_2SO_4$	0,49	15690
Selensäure	$\frac{1}{2}\ H_2SeO_4$	0,45	15195
Oxalsäure	$\frac{1}{2}\ H_2C_2O_4$	0,26	14140
Orthophosphorsäure	$\frac{1}{3}\ H_3PO_4$	0,13	11343*)
Citronensäure	$\frac{1}{3}\ H_3C_6H_5O_7$	0,05	12735
Weinsäure	$\frac{1}{2}\ H_2C_4H_4O_6$	0,05	12655
Fluorwasserstoff	HF	0,05	16270
Essigsäure	$H\ C_2H_3O_2$	0,03	13155
Borsäure	HBO_3H_2	0,01	10005
Kieselsäure	$\frac{1}{2}\ H_2SiO_3$	0,00	2710
Blausäure	HCN	0,00	2765

Die Flusssäure, welche eine der schwächsten Säuren ist, giebt die grösste W. T.; Schwefelsäure, Selensäure und Oxalsäure geben ebenfalls eine grössere W. T. als die vier stärksten einbasischen Säuren. Die Essigsäure kommt in ihrer Neutralisationswärme der Salpetersäure bis auf 96 % nahe, obschon sie ihr nur 3 % Basis zu entziehen im Stande ist. Die Borsäure, deren nicht genau messbare Avidität kaum 1 % von der der Salpetersäure beträgt, giebt dennoch eine W. T., welche 73 % von der der letzteren ausmacht.

Die Avidität der Kieselsäure, Zinnsäure, Chromsäure, Blausäure und anderer schwacher Säuren ist im Verhältniss zu der der Salpetersäure so klein, dass sie nicht mehr bestimmt werden kann. Das gleiche gilt nach Menschutkin**) von der Avidität verschiedener Basen, z. B. der Anilin's und anderer Substitutionsprodukte des Ammoniak's verglichen mit der des Kalihydrates, unter gewissen Umständen sogar vom Triaethylamin und dem Ammoniak selbst.

Wenn aber Menschutkin hieraus den Schluss zieht, das Gesetz der Massenwirkung sei auf diese Fälle nicht anwendbar,

*) D. i. ein Drittel der W. T. $(3\ NaOH\ Aq\ ,\ H_3PO_4\ Aq)$. Das erste Aeq. Natron giebt 14829°; s. Pogg. Ann. 1870, **140**, 91 ff.; Thermochemische Untersuchungen **1**, 179.

) Ber. d. d. chem. Ges. 1883, **16, 315.

so geht er damit, meiner Ansicht nach, zu weit. Die Affinitätsconstante $\varkappa$ kann jeden beliebigen positiven Werth zwischen

$$\varkappa = 0, \quad \frac{1}{\varkappa} = \infty \text{ und } \varkappa = \infty, \quad \frac{1}{\varkappa} = 0$$

annehmen; erreicht sie eines dieser Extreme, so folgt, dass die Reaction nicht mehr umkehrbar ist. Die Theorie umfasst also auch diesen äussersten Fall.

Es ist aber nicht immer mit Sicherheit zu entscheiden, ob ein solcher Fall vorliegt. Wird $\varkappa > 1000$ oder gar $\varkappa > 10000$, so reicht dazu die Genauigkeit unserer Analysen in der Regel nicht mehr aus. Manchmal gelangt man aber noch zum Ziele, wenn man die schwache Avidität einer Säure oder Base nicht mit der der stärksten, sondern mit einer anderen ebenfalls schwachen vergleicht.

So fand H. Settegast*) die Avidität der Chromsäure im Verhältnisse zu der selbst der Essigsäure unbestimmbar klein, wohl aber messbar im Vergleiche mit der der Kohlensäure.

§ 253.

Wie die Wärmetönungen lassen sich auch andere die Umsetzung begleitende und ihr proportional veränderliche Vorgänge zur Bestimmung der Massenwirkung benutzen. Angeregt durch Thomsen's Versuche hat W. Ostwald**) zu diesem Zwecke die Aenderungen untersucht, welche die Dichte und somit die Raumerfüllung der Lösungen durch die Umsetzungen erfährt. Dieselben sind zwar bei verdünnten Lösungen gering, jedoch noch gross genug, um mit hinreichender Genauigkeit gemessen zu werden.

Um vergleichbare Grössen zu erhalten, gab Ostwald seinen Lösungen stets eine solche Concentration, dass 1 Kilo Lösung je ein Aequivalentgewicht in Grammen der betreffenden Substanz enthielt. So wurde z. B. 1 Aeq. Kalihydrat, $KOH = 56{,}^g 0$ in 944^g Wasser gelöst, und das Volumen der so entstandenen 1000^g Lösung zu 950,669 Cubikcentimeter ***) gefunden. Ein Aequivalent

*) Inaug.-Diss. Tübingen, 1878; Wied. Ann. 1879, **7**, 242.

) In einer Reihe von Arbeiten, deren erste in Pogg. Ann. 1876, Erg. Bd. **8, 154, die folgenden seit 1877 im Journ. f. prakt. Chemie veröffentlicht wurden.

***) Die von Ostwald aus Zweckmässigkeitsgründen gewählte Volumeinheit war nicht genau 1, sondern 1,0017 CC., d. i. der Raum, den 1^g Wasser bei 20° C, nicht bei 4° C erfüllt. Selbstverständlich hat die Wahl dieser Einheit auf das Princip der Methode keinen Einfluss.

$NH_3 = 17,^g0$ in 983^g Wasser gelöst nahm dagegen einen Raum von 1007,440 CC ein; 1 Aeq. $HCl = 36,^g94$ einen solchen von 982,406 CC. Wurde nun ein Aequivalent dieser Säure mit einem Aequivalente je einer der Basen gemischt, so erhielt man nicht

$$982{,}406 + 950{,}668 = 1933{,}074 \text{ für } KOH$$
$$\text{und } 982{,}406 + 1007{,}440 = 1989{,}846 \text{ für } NH_3,$$

sondern *1952,594 CC*, also + *19,520* mehr für KOH
und *1983,274* „ , „ — *6,572* weniger für NH_3;

im ersteren Falle fand also eine Ausdehnung, im zweiten eine Zusammenziehung statt. Folglich lässt sich aus der Volumänderung der Lösung ersehen, ob die Säure durch Kali oder durch Ammoniak neutralisirt wurde.

Von mehrwerthigen Verbindungen wurden ebenfalls Lösungen hergestellt, von welchen je 1 Ko. 1 Aeq. in Grammen enthielt. Das Mol.-Gew. einer zweibasischen Säure wurde also zum Gewichte von zwei, das einer dreibasischen zu drei Kilogramm Lösung mit Wasser versetzt. Analog verfuhr Ostwald mit den Salzen. Das aus einbasischer Säure und einsäuriger Basis, also durch die Vermischung je eines Kilogrammes beider Lösungen entstehende Salz wurde auch für weitere Versuche stets in zwei Kilo Lösung enthalten angewandt; ebenso das Neutralsalz einer zweibasischen Säure in 4 Ko. Lösung u. s. f.

Zur Bestimmung der Massenwirkung untersuchte nun Ostwald besonders die Volumänderungen, welche die Mischung einer Säure mit dem Salze einer anderen begleitete. Es wurden so z. B. folgende Zahlen erhalten.

Formel	Volumina vor der Reaction	Vol. nach d. R.	Ausdehnung
$K_2SO_4 + H_2N_2O_6$	3863,50 + 1933,20 = 5796,70	5810,70	+ 14,00
$K_2N_2O_6 + H_2SO_4$	3876,23 + 1936,81 = 5813,04	5810,67	— 2,37
$K_2SO_4 + H_2Cl_2$	3863,50 + 1964,81 = 5828,31	5841,39	+ 13,08
$K_2Cl_2 + H_2SO_4$	3907,06 + 1936,81 = 5843,87	5841,77	— 2,10

Aus diesen und vielen anderen Beobachtungen Ostwald's geht zunächst hervor, dass die Reihenfolge, in welcher die Stoffe gemischt werden, auf die Beschaffenheit der entstehenden Lösung keinen Einfluss hat. Man erhält dasselbe Volumen, mag man das schwefelsaure Salz mit der äquivalenten Menge Salpetersäure oder das salpetersaure mit Schwefelsäure versetzen. Ferner sieht man auf den ersten Blick, dass Salpetersäure

und Salzsäure sehr viel mehr Sulfat zersetzen, als die Schwefelsäure von den Salzen dieser Säuren zu zerlegen vermag; denn in ersterem Falle ist die Aenderung des Volumens + 14,0 resp. + 13,0 in letzterem nur — 2,37 resp. — 2,10. Wären diese Aenderungen nur von den angegebenen Umsetzungen abhängig, so würden sie unmittelbar als Maass derselben dienen können; der Grad der Zersetzung wäre der Ausdehnung geradezu proportional. Würde durch die Salpetersäure alles Sulfat zersetzt, so müsste die Ausdehnung

$$5813{,}04 - 5796{,}70 = + 16{,}34$$

betragen. Da sie in Wirklichkeit nur + 14,0 beträgt, so würde sich der Grad der Zersetzung zu

$$\frac{14{,}00}{16{,}34} = 0{,}857 \text{ oder } 85{,}7\,\%$$

ergeben. So einfach ist indessen die Sache nicht, da Nebenwirkungen stattfinden, welche ebenfalls einen Einfluss auf die Raumerfüllung üben.

Bezeichnen wir mit V_1 das Volumen, welches die Lösung erfüllen würde, wenn alle Basis als Nitrat, und mit V_2, wenn sie vollständig als Sulfat vorhanden wäre, so dass im vorliegenden Falle

$$V_1 = 5813{,}04 \text{ und } V_2 = 5796{,}70$$

sein würde; mit v_1 die Ausdehnung, welche durch Zusatz von Salpetersäure zum Sulfate, und mit v_2 die (negative), welche durch Vermischen von Schwefelsäure mit dem Nitrate in Wirklichkeit entsteht, also

$$v_1 = + 14{,}00\,, \quad v_2 = - 2{,}37\,,$$

so haben wir, wenn in beiden Fällen nach der Reaction p Aeq. Nitrat, also auch p Aeq. Schwefelsäure in Lösung sind,

$$v_1 = p\,(V_1 - V_2) + \xi\,, \quad v_2 = (1-p)\,(V_2 - V_1) + \xi\,,$$

wo ξ die in beiden Fällen ebenfalls gleiche Ausdehnung in Folge der Nebenreactionen bezeichnet. Ziehen wir beide Gleichungen von einander ab, so kommt

$$v_1 - v_2 = V_1 - V_2\,,$$

was auch durch die Beobachtung bis auf die sehr kleinen unvermeidlichen Beobachtungsfehler bestätigt wird und sich theoretisch von selbst versteht, da die Ausdehnung die gleiche sein muss, möge die Verwandlung in Nitrat auf einmal oder in zwei Absätzen

(erst p und dann $1 - p$ Aeq.) geschehen. Demnach erhalten wir für

$$p = \frac{v_1 - \xi}{v_1 - v_2},$$

woraus, wenn ξ bekannt ist, p berechnet werden kann.

Besondere Untersuchungen ergaben nun, dass (ganz so wie bei den in § 246 besprochenen Untersuchungen Thomsen's) erhebliche Nebenwirkungen nur zwischen gewissen und nicht einmal allen Säuren und ihren eigenen Salzen, nicht aber zwischen beiden Säuren oder beiden Salzen stattfinden. Diese Nebenwirkungen wurden experimentell bestimmt. Verhältnissmässig gross zeigten sie sich besonders bei der Schwefelsäure. Ostwald fand z. B.:

Formel	Volumina vor der Reaction	Vol. nach d. R.	Ausdehnung ξ
$K_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2SO_4$	3863,50 + 968,40 = 4831,90	4836,45	+ 4,55
$K_2SO_4 + 1H_2SO_4$	3863,50 + 1936,81 = 5800,31	5807,39	+ 7,09
$K_2SO_4 + 2H_2SO_4$	3863,50 + 3873,62 = 7737,12	7746,37	+ 9,25
$K_2SO_4 + 4H_2SO_4$	3863,50 + 7747,24 = 11610,74	11620,54	+ 9,80
$K_2SO_4 + 8H_2SO_4$	3863,50 + 15494,48 = 19357,98	19368,56	+ 10,58

Die entsprechende Wirkung der Salpetersäure erwies sich zu gering, um gemessen zu werden.

Aus der im vorigen § abgeleiteten Gleichung für p lässt sich dieses nicht ohne weiteres berechnen, weil ξ von p abhängig ist. Durch systematisches Probiren verschiedener Werthe von p und Einsetzen der entsprechenden, durch Interpolation aus vorstehender Tafel berechneten Werthe von ξ fand Ostwald

$$p = 0{,}667 \;,\; 1 - p = 0{,}333$$

Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen also, genau so wie aus den thermochemischen von J. Thomsen, dass aequivalente Mengen von Salpeter- und Schwefelsäure sich in 1 Aeq. Kali so theilen, dass die Salpetersäure genau doppelt so viel Basis bindet als die Schwefelsäure*).

§ 254.

Ostwald hat das von ihm als „relative Affinität“ bezeichnete, mit Thomsen's „Avidität“ identische Verhältniss

$$\frac{p}{1-p} = \frac{1}{\varkappa}$$

*) Ueber die ausgezeichnete Uebereinstimmung beider nach ganz verschiedenen Methoden ausgeführten Arbeiten s. a. J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1, 148.

für eine Reihe von Säuren und Basen bei 20° C bestimmt und auch dessen Veränderlichkeit mit steigender Temperatur an den Natronsalzen untersucht. Seine Beobachtungen ergaben nachstehende Werthe:

Relative Affinität (Avidität).

Basis.	$\frac{H_2N_2O_6}{H_2SO_4}$	$\frac{H_2Cl_2}{H_2SO_4}$	$\frac{H_2Cl_2}{H_2N_2O_6}$
Kali	$\frac{0,667}{0,333} = 2,00$	$\frac{0,659}{0,341} = 1,94$	$\frac{1,94}{2,00} = 0,97$
Natron	$\frac{0,667}{0,333} = 2,00$	$\frac{0,657}{0,343} = 1,92$	$\frac{1,92}{2,00} = 0,96$
Ammoniak	$\frac{0,652}{0,348} = 1,88$	$\frac{0,644}{0,356} = 1,81$	$\frac{1,81}{1,88} = 0,96$
Magnesia	$\frac{0,638}{0,362} = 1,76$	$\frac{0,635}{0,365} = 1,74$	$\frac{1,74}{1,76} = 0,99$
Zinkoxyd	$\frac{0,617}{0,383} = 1,61$	$\frac{0,605}{0,395} = 1,53$	$\frac{1,53}{1,61} = 0,95$
Kupferoxyd	$\frac{0,591}{0,409} = 1,44$	$\frac{0,584}{0,416} = 1,40$	$\frac{1,40}{1,44} = 0,97$
Natron bei 0°	$\frac{0,655}{0,345} = 1,90$	$\frac{0,659}{0,341} = 1,93$	$\frac{1,93}{1,90} = 1,02$
" " 20°	$\frac{0,667}{0,333} = 2,00$	$\frac{0,657}{0,343} = 1,92$	$\frac{1,92}{2,00} = 0,96$
" " 40°	$\frac{0,669}{0,331} = 2,02$	$\frac{0,666}{0,334} = 1,99$	$\frac{1,99}{2,02} = 0,98$
" " 60°	$\frac{0,703}{0,297} = 2,37$	$\frac{0,703}{0,297} = 2,37$	$\frac{2,37}{2,37} = 1,00$

Die Zahlen der vierten Spalte sind aus denen der zweiten und dritten berechnet, weil sie sich aus den sehr geringen Volumänderungen nicht unmittelbar mit hinreichender Genauigkeit ermitteln lassen.

Aus der Tafel ist ersichtlich, dass die Avidität der Salpeter- und Salzsäure der der Schwefelsäure gegenüber zunimmt, sowohl mit zunehmender Stärke der Basis wie mit steigender Temperatur, dass dagegen die der beiden erstgenannten Säuren gegen einander sich stets gleich bleibt. Ostwald schliesst aus diesen und einer Reihe anderer Beobachtungen, dass die Constanz der Avidität die Regel bilde, von welcher nur einzelne Säuren, besonders die Schwefelsäure, in Folge eigenthümlicher Natur, abweichen. Er erinnert daran, dass nach Berthelot und Péan de St. Gilles*)

*) Ann. chim. phys. [3] 1863, **68**, 234; s. § 243.

auch die Grenze der Esterbildung innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen constant ist. Es scheint demnach die Avidität oder, anders ausgedrückt, die Guldberg-Waage'sche Constante der Affinität von der Temperatur in der Regel unabhängig zu sein.

Auch von der Natur der Basis hat sich die Avidität weitaus der meisten Säuren unabhängig erwiesen, so dass sie als eine für jede Säure charakteristische Constante erscheint.

§ 255.

Ostwald hat auf demselben Wege auch die Avidität anderer Säuren bestimmt, indem er aus den Volumänderungen, welche bei Vermischung je einer der Säuren mit einer aequivalenten Menge des Salzes einer anderen entstehen, die Vertheilung der Basis auf beide Säuren berechnete. Für eine Reihe einbasischer Säuren erhielt er z. B. folgende Zahlen:

Salz der	Freie Säure	% Salz zersetzt			
		Kali	Natron	Ammon.	Mittel
1. Dichloressigsäure.....	Salpetersäure......	77	77	75	76
2. " "	Salzsäure	74	75	73	74
3. " "	Trichloressigsäure..	72	71	71	71
4. " "	Milchsäure	8	9	11	9
5. Monochloressigsäure..	Trichloressigsäure..	92	92	92	92
6. Ameisensäure	" " ..	97	96	97	97
7. " "	Milchsäure	43	46	48	46
8. " "	Essigsäure.........	25	23	23	24
9. " "	Buttersäure........	21	21	19	20
10. " "	Isobuttersäure	19	19	18	19
11. Buttersäure	Essigsäure...	54	52	53	53
12. Isobuttersäure	" "	56	51	53	53
13. Propionsäure	Ameisensäure	78	80	79	79
14. Glycolsäure..........	" "	43	44	45	44

Zur Vergleichung der Avidität aller Säuren unter einander sind dieselben alle durch eine und dieselbe Einheit auszudrücken. Setzt man mit Ostwald die der Salpetersäure = 100, also

$$Av(HNO_3) = 100\,,$$

so wird aus 1 und 2 die der Salzsäure

$$Av(HCl) = 100 \cdot \frac{74}{76} = 98\,,$$

er für Dichloressigsäure unmittelbar aus 1:

$$Av(HC_2HCl_2O_2) = 100 \cdot \frac{24}{76} = 32$$

durch Vergleichung mit der Salzsäure (1 und 2)

$$Av(HC_2HCl_2O_2) = 98 \cdot \frac{26}{74} = 34 ,$$

Mittel also $= 33$.

Daraus für Trichloressigsäure (3) und Milchsäure (4)

$$Av(HC_2Cl_3O_2) = 33 \cdot \frac{71}{29} = 80$$

$$„ (HC_3H_5O_3) = 33 \cdot \frac{9}{91} = 3,3$$

In derselben Weise kommt man von der Trichloressigsäure die Monochloressigsäure und von der Milchsäure auf die Ameisenre und die anderen organischen Säuren. Es ist aber dabei zu chten, dass die Zahlen um so unzuverlässiger werden, je veredener die Werthe sind, durch deren Division sie berechnet den. So erhält man z. B. für die Ameisensäure:

$$\text{aus 3 u. 6: } Av(HCHO_2) = 80 \cdot \frac{3}{97} = 2,5 ,$$

$$\text{aus 4 u. 7: } „ \quad „ \quad = 3,3 . \frac{54}{46} = 3,0 ,$$

welchen Werthen letzterer vorzuziehen ist. Ostwald berechnete nachstehende Aviditätstafel, deren Zahlen ihm zwar noch nicht z sicher scheinen, jedoch ziemlich zweifellos die Reihenfolge Säuren richtig darstellen.

Salpetersäure	HNO_3	100
Salzsäure.	HCl	98
Trichloressigsäure. . . .	$HC_2Cl_3O_2$	80
Dichloressigsäure	$HC_2HCl_2O_2$	33
Monochloressigsäure . .	$HC_2H_2ClO_2$	7,0
Weinsäure	$\frac{1}{2}H_2C_4H_4O_6$	5,2
Glycolsäure	$HC_2H_3O_3$	5,0
Ameisensäure	$HCHO_2$	3,9
Milchsäure	$HC_3H_5O_3$	3,3
Aepfelsäure	$\frac{1}{2}H_2C_4H_4O_5$	2,82
Bernsteinsäure.	$\frac{1}{2}H_2C_4H_4O_4$	1,45
Essigsäure	$HC_2H_3O_2$	1,23
Propionsäure	$HC_3H_5O_2$	1,04
Buttersäure	$HC_4H_7O_2$	0,98
Isobuttersäure	$HC_4H_7O_2$	0,92

§ 256.

Diese Zahlen zeigen in sehr lehrreicher Art den Einfluss, welchen die Natur, Zahl und Lagerung der Atome auf die Avidität der Säuren ausübt; z. B.

		Avidität.
Ameisensäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}H$	3,9
Diff.	CH_2	2,67
Essigsäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$	1,23
Diff.	CH_2	0,19
Propionsäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_2H_5$	1,04
Diff.	CH_2	0,06
Buttersäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_3H_7$	0,98
Essigsäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$	1,23
Diff.	O	3,8
Glycolsäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}OH$	5,0
Propionsäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	1,04
Diff.	O	2,3
Milchsäure	$H\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$	3,3
Essigsäure	$HOCOCH_3$	1,2
Diff.	$-H+Cl$	5,8
Monochloressigsäure . . .	$HOCOCH_2Cl$	7,0
Diff.	$-H+Cl$	26
Dichloressigsäure	$HOCOCHCl_2$	33
Diff.	$-H+Cl$	47
Trichloressigsäure	$HOCOCCl_3$	80

Wie man sieht, vermindert ein Mehrgehalt von mit Wasserstoff verbundenem Kohlenstoff die Avidität; der Zutritt von Sauerstoff, die Substitution von OH für H, vermehrt sie nicht unerheblich; aber doch nicht so bedeutend, wie der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, der eine sehr grosse Steigerung bewirkt. Es ist aber sehr bemerkenswerth, dass das erste Chloratom die Avidität der Essigsäure nur um 5,8, das zweite um 26 und das dritte gar um 47 vergrössert. Es rührt dies wohl ohne Zweifel daher, dass der Wasserstoff eine dem Chlor entgegengesetzte Wirkung äussert. Die zwei H neben einem Cl in der Monochloressigsäure neutralisiren dessen Wirkung zum grossen Theile; das eine H in der zweifach gechlorten Säure neben 2 Cl wirkt sehr viel weniger, und in der dreifach gechlorten hört die Gegenwirkung ganz auf.

Das Gesetz dieser einander entgegengesetzten Einflüsse lässt [s]ich zur Zeit noch nicht formuliren. Ihr Dasein aber zeigt uns,

dass eine gewisse Berechtigung dem Widerspruche zukommt, den Berzelius in seinem bekannten Streite mit Dumas und dessen Schule gegen die Lehre erhob, dass das Chlor in der Trichloressigsäure „dieselbe Rolle spiele", wie der Wasserstoff in der Essigsäure. Nachdem heute die extremen und daher einseitigen Auffassungen beider damals streitenden Theile weniger schroffen Ansichten den Platz geräumt haben, wird niemand bestreiten wollen, dass dieselbe elektronegative Natur des Chlores, welche den Chlorwasserstoff zu einer Säure macht, auch die Ursache ist, dass die Trichloressigsäure eine so ausserordentlich viel stärkere Säure ist als die ihr analog zusammengesetzte Essigsäure. Andererseits aber zeigt sich auch die Berechtigung der Ansicht, dass die Stellung der Atome ihren Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung bestimme; denn selbst die drei Chloratome der Trichloressigsäure vermögen keine völlig so starke Säure zu erzeugen, wie die Salzsäure schon mit einem einzigen Chloratome ist; offenbar weil in dieser das Chlor unmittelbar, in jener nur mittelbar mit dem Wasserstoffe verbunden ist.

§ 257.

Ausser den Aenderungen der Raumerfüllung, welche die Neutralisation der verschiedenen Säuren begleiten, hat Ostwald*) auch die gleichzeitigen Veränderungen der Lichtbrechung benutzt, um die Vertheilung zweier Säuren auf eine Base zu untersuchen. Diese Untersuchung wurde der eben besprochenen ganz analog durchgeführt und lieferte u. a. nachstehende Zahlen.

Salz der	Freie Säure	% Salz zersetzt			
		Kali	Natron	Ammon.	Mittel
Dichloressigsäure	Salpetersäure	80	81	78	80
„ „	Salzsäure	80	73	71	75
Milchsäure..............	Dichloressigsäure...	88	91	90	90
„ „	Ameisensäure......	59	63	55	59
Trichloressigsäure	Monochloressigsäure	10	9	11	10
Propionsäure............	Ameisensäure......	80	79	74	78
Buttersäure.............	„ „	73	75	79	76
Isobuttersäure...........	„ „	74	74	73	74
Ameisensäure	Isobuttersäure	26	26	25	26
Essigsäure..............	Buttersäure	38	50	30	39
„ „................	Isobuttersäure	31	45	44	40

*) In seiner Doctordissertation: Volumchemische und optisch-chemische Studien, Dorpat 1878, S. 35; abgedr. Journ. f. pr. Chem. [2] 1878, **18**, 328.

Diese Ergebnisse stimmen so weit recht gut mit den vorigen überein, als es bei der Anwendung so ganz verschiedener experimenteller Hülfsmittel zu erwarten war, wie nachstehende Vergleichung zeigt.

		volumetrisch	optisch
Dichloressigsäure:	Salpetersäure	= 24 : 76	20 : 80
„	Salzsäure	= 26 : 74	25 : 75
Dichloressigsäure:	Milchsäure	= 91 : 9	90 : 10
Trichloressigsäure:	Monochloressigs.	= 92 : 8	90 : 10

u. s. f.

Es dürften aber die volumetrisch bestimmten Zahlen den Vorzug verdienen*), während die optisch gefundenen eine sehr werthvolle Bestätigung jener liefern.

Für farbige Säuren und Salze lassen sich die Affinitätscoefficienten auch durch die quantitative Spectralanalyse bestimmen**).

§ 258.

Die nach der einen wie der anderen Methode bestimmten Werthe der Avidität geben Anlass zu einigen merkwürdigen Vergleichungen***).

Je grösser die Avidität einer Säure, desto grösser ist in der Regel die bei ihrer Neutralisation stattfindende Ausdehnung, während man geneigt sein könnte, zu vermuthen, dass die stärkere Säure eine Annäherung an die Basis, also eine grössere Contraction bewirken werde. Es ist aber z. B. die Ausdehnung bei der Neutralisation durch Kali und durch Ammoniak, ausgedrückt in den § 253 angegebenen Einheiten:

Säure	Avidität	Ausd. d. Neutr. mit		Differenz
		KOH	NH_3	
Salpetersäure	100	+ 20,05	— 6,44	26,49
Salzsäure	98	+ 19,52	— 6,57	26,09
Trichloressigsäure	80	+ 17,36	— 8,67	25,93
Dichloressigsäure	33	+ 12,95	— 12,98	25,93
Monochloressigsäure	7,0	+ 10,85	— 15,09	25,94
Glycolsäure	5,0	+ 9,62	— 16,50	26,12
Ameisensäure	3,9	(+ 12,36)	(— 13,60)	25,96
Milchsäure	3,3	+ 8,27	— 17,74	26,01
Essigsäure	1,23	(+ 9,52)	(— 16,26)	25,78
Propionsäure	1,04	+ 7,83	— 17,82	25,65
Buttersäure	0,98	+ 7,01	— 18,63	25,64
Isobuttersäure	0,92	+ 6,30	— 19,27	25,57

*) S. Ostwald, Dr.-Diss. S. 27; Journ. f. pr. Ch. [2] **18**, 352.

) H. Settegast, Inaug.-Diss., Tübingen 1878, Wied. Ann. 1879, **7, 242.

***) Ostwald, Dr.-Diss., S. 38; Journ. f. pr. Ch. [2], **18**, 363.

Man sieht, dass im allgemeinen mit steigender Avidität auch die durch die Neutralisation mit Kali bewirkte Ausdehnung zu- und die durch Ammoniak erzeugte Contraction (also negative Ausdehnung) abnimmt. Je stärker also die Säure, desto grösser die Ausdehnung oder desto geringer die Contraction. Nur in der Mitte der Tafel machen Ameisen- und Essigsäure eine Ausnahme von der Regel, wenn man sie mit ihren nächsten Nachbaren vergleicht, nicht aber im Verhältniss zu den ferner stehenden.

Diese Ausdehnung, welche die Lösungen starker Säuren und Basen bei der Neutralisation erfahren, wird von Müller-Erzbach*) darauf zurückgeführt, dass die freien Basen und Säuren mit Wasser eine grössere Contraction geben als ihre Salze.

Aus Ostwald's Versuchen geht ebenso wie aus den in § 252 besprochenen Thomsen's hervor, dass mit steigender Avidität die Neutralisationswärme sehr häufig fällt und umgekehrt. Während z. B. die Avidität der organischen Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit wachsendem Molekulargewichte fällt, nimmt ihre (in der vorletzten Tafel des § 224 angegebene) Neutralisationswärme mit demselben zu.

§ 259.

Aehnliche Gesetze wie die für verdünnte Lösungen geltenden beherrschen auch die Massenwirkung der Gase; aber obschon gerade auf diesem Gebiete die neue Untersuchung der Massenwirkung mit der in § 240 erwähnten Arbeit Bunsen's über die relative Affinität verschiedener Gase zum Sauerstoffe ihren Anfang nahm, und eine ganze Reihe von Arbeiten später veröffentlicht wurde, sind die Gesetze der Massenwirkung der Gase bis jetzt doch weniger genau bekannt, als die für gelöste Stoffe geltenden. Es erklärt sich dies vielleicht daraus, dass das Problem bisher nur in einer einzigen, und nicht der denkbar einfachsten Form untersucht wurde. Nach dem Vorgange Bunsen's**) haben E. v. Meyer***), A. Horstmann†) und K. Bötsch††) die Vertheilung einer zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Quantität freien Sauerstoffes auf zwei verschiedene brennbare Gase untersucht, indem sie das Gemisch

*) Programm No. 606 der Hauptschule zu Bremen, 1879, S. 26; Lieb. Ann. 1883, **221**, 127.

) Lieb. Ann. 1853, **85, 137; Gasom. Meth., 2. Aufl. S. 340.

***) Journ. f. pr. Chem. [2], **10**, 273; **13**, 125, **18**, 290.

†) Lieb. Ann. 1878, **190**, 228; Ber. d. d. chem. Ges. 1877, **10**, 1626; 1879, **12**, 64.

††) Tübinger Inaug.-Diss. 1881; Lieb. Ann. 1881, **210**, 207.

durch den elektrischen Funken entzündeten und die Verbrennungsprodukte bestimmten. Es zeigte sich dabei der Einfluss der Masse sehr deutlich, indem eine Vermehrung eines der brennbaren Gase stets auch eine Zunahme seines Verbrennungsproduktes erzeugte. Das Gesetz dieser Zunahme ist aber noch nicht genügend erkannt. Zwar fand Horstmann, dass bei gleichbleibendem Gehalte des Gemisches an Sauerstoff, aber wechselndem Verhältniss der beiden brennbaren Gase das Verhältniss der Verbrennungsprodukte dem Verhältnisse der unverbrannt übrig bleibenden Stoffe proportional sei. Demnach würde das von Guldberg und Waage aufgestellte Gesetz der Massenwirkung Geltung haben, also z. B. das durch unvollständige Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehende Gemisch

$$p\,H_2 + q\,CO + p'\,H_2O + q'\,CO_2$$

bestimmt sein durch die Gleichungen:

$$\varkappa^2 \frac{p}{p'} = \frac{q}{q'}$$

$$p + p' = P\,, \quad q + q' = Q\,, \quad p' + q' = 2S\,,$$

wo P, Q und S die angewandten Volumina Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff bezeichnen. Indessen erwies sich der Coefficient $\varkappa^2$ nicht nur mit dem Verhältniss $S : (P + Q)$, sondern auch mit der Temperatur, bei welcher das Gemisch entzündet wurde, mit dem Drucke, ja selbst mit den Dimensionen der benutzten Eudiometer so sehr veränderlich, dass man ihn nicht wohl mit dem Namen einer Constanten belegen kann. Gleichwohl dürfte das Gesetz von Guldberg und Waage Geltung haben für alle den in den vorhergehenden Paragraphen besprochenen wirklich analoge Fälle.

Die gleichzeitige Verbrennung zweier Gase, z. B. Wasserstoff und Kohlenoxyd, mit freiem Sauerstoffe ist ein weniger einfacher Vorgang als die Zersetzung des Salzes einer Säure durch eine andere; denn während in letzterem Falle nur zwei Reactionen einander das Gleichgewicht halten, sind in jenem vier verschiedene Vorgänge möglich, nämlich die Oxydation jedes der beiden Gase durch den Sauerstoff und die Reduction jedes der Verbrennungsprodukte durch den Ueberschuss des anderen brennbaren Gases:

$$\begin{aligned} 2\,H_2 + O_2 &= 2\,H_2O \\ 2\,CO + O_2 &= 2\,CO_2 \\ H_2 + CO_2 &= H_2O + CO \\ CO + H_2O &= CO_2 + H_2\,. \end{aligned}$$

Nur die beiden letzten Reactionen sind den früher betrachteten völlig analog; und gerade von ihnen ist es nicht einmal sicher ausgemacht, ob sie in dem kurzen Augenblicke der Entzündung in irgend erheblichem Umfange statthaben. Dass sie möglich sind, ist allerdings experimentell nachgewiesen. Man würde wahrscheinlich die Guldberg-Waage'sche Formel in einfacherer Weise bestätigt finden, wenn man Gemische aus H_2 und CO_2 oder aus H_2O nnd CO längere Zeit einer hinreichend hohen Temperatur aussetzte.

Dass unter diesen Umständen der Erfolg ein ganz anderer sein kann als bei der Verpuffung mit sofortiger Abkühlung, zeigen u. a. die Versuche von Bötsch*), nach welchen bei der Verpuffung der Wasserstoff aus einem Gemische von Sauerstoff und Chlor nur letzteres aufnimmt, während andererseits Sauerstoff mit Chlorwasserstoff durch glühende Röhren geleitet dem Chlore den Wasserstoff theilweise zu entziehen vermag.

§ 260.

Wie schon Berthollet lehrte, wird die Massenwirkung sehr wesentlich durch den Aggregatzustand der auf einander einwirkenden Stoffe und ihrer Umsetzungsprodukte beinflusst. Indem er seine Aufmerksamkeit vorzugsweise auf die in Lösungen stattfindenden Vorgänge richtete, lehrte er, dass, wenn eine oder mehre der aus der Wechselwirkung gelöster Stoffe hervorgehenden Combinationen schwer löslich oder unlöslich sind, mögen sie sich nun im starren oder gasförmigen Zustande ausscheiden, vorzugsweise und in manchen Fällen sogar ausschliesslich diese unlöslichen Verbindungen gebildet werden.

Berthollet hat diese Thatsache so erklärt, dass zunächst alle möglichen Combinationen entständen, darauf sofort die unlöslichen niederfielen oder gasförmig entwichen, dadurch das Gleichgewicht gestört werde, und sich in Folge dessen neue Mengen derselben bildeten, so lange noch Material vorhanden sei, aus dem sie sich bilden könnten. Diese Lehre entspricht in der Hauptsache wohl dem thatsächlichen Verhalten; doch war sie in dem einen Punkte fehlerhaft, dass sie einen aus einer Lösung in fester Form ausgeschiedenen Stoff als völlig wirkungslos ansah, während wir jetzt wissen, dass ein solcher auf die gelöst gebliebenen Stoffe mehr oder weniger stark zurückzuwirken vermag und daher nicht

*) S. oben § 230.

aufhört den in der flüssigen Mischung entstehenden Zustand zu beeinflussen.

Die Forscher, welche sich nach Berthollet zuerst wieder mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigten, besonders Debus und Chižiński richteten ihre Aufmerksamkeit vorzugsweise auf den Einfluss, welchen die Zusammensetzung der Lösung auf die des in ihr entstehenden Niederschlages ausübt. Debus untersuchte die Fällung von Kalk- und Barythydrat durch eine geringe, zu ihrer vollständigen Ausfällung bei weitem nicht ausreichende Menge von Kohlensäure, und Chižiński ebenso die von Calcium- und Magnesiumchlorid durch geringe Mengen von phosphorsaurem Ammoniak. Sie wiesen unzweifelhaft nach, dass der Gehalt des Niederschlages an dem einen oder dem anderen der beiden concurrirenden Stoffe mit dem relativen Gehalt der Lösung an demselben steigt und fällt, demnach jede der untersuchten Basen im Stande ist, mit ihrer Masse die andere aus dem Niederschlage mehr und mehr zu verdrängen; aber sie fanden keinen einfachen Ausdruck für diese Abhängigkeit der Zusammensetzung des Niederschlages von der der Lösung.

Dies gelang erst Guldberg und Waage, welche das Problem umkehrten, indem sie zunächst die Rückwirkung des entstandenen oder in die Lösung eingebrachten Niederschlages auf die gelösten Stoffe untersuchten. Sie fanden, dass der Zustand des Gleichgewichts wesentlich durch das Verhältniss der gelöst bleibenden Stoffe bestimmt wird, während die Quantität und Zusammensetzung des Niederschlages innerhalb sehr weiter Grenzen ohne Einfluss bleibt, sofern nur jeder der ungelösten Stoffe in nicht ganz unerheblicher Menge vorhanden ist*). Ist das erforderliche Minimum da, so ändert auch eine bedeutende Vermehrung der Quantität den Gleichgewichtszustand nicht mehr. Guldberg und Waage benutzten daher ihre oben § 242 angegebene Zustandsgleichung

$$\varkappa^2 \frac{p}{p'} = \frac{q}{q'},$$

in welcher sie die den unlöslichen Stoffen zugehörigen Coefficienten constant setzten.

§ 261.

Der für die theoretische Betrachtung einfachste Fall ist der, dass zwei der vorhandenen oder entstehenden Stoffe unlöslich sind, z. B. zwei Salze einer der ins Spiel kommenden Säuren oder Basen.

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] 1879, **19**, 89.

In diesem Falle sind p' und q' constant, aber nicht gleich zusetzen, und wir erhalten

$$p = q \cdot const.$$

Jeder der beiden löslichen Stoffe wirkt auf den einen der beiden unlöslichen fortwährend ein, und das Gleichgewicht ist hergestellt, wenn in gleicher Zeit jeder soviel in dem einen wie der andere im entgegengesetzten Sinne zersetzt. Beide Umsetzungen sind aber unabhängig von der Quantität des unlöslichen, daher proportional der des löslichen Stoffes.

Sind z. B. die vier Stoffe die Carbonate und Sulfate des Kaliums und des Baryums, so sind die in Lösung bleibenden Mengen

$$p \cdot K_2SO_4 \text{ und } q \cdot K_2CO_3$$

bestimmt durch die Gleichung

$$\gamma \cdot p = q\,,$$

vorausgesetzt, dass eine hinreichende Quantität von $BaSO_4$ und $BaCO_3$ in gehöriger Berührung mit der Lösung vorhanden sei, damit dieser Gleichgewichtszustand überhaupt eintreten kann. Die Herstellung desselben erfordert oft sehr lange Zeit.

Für ziemlich verdünnte, siedend heisse Lösungen ergab der Versuch in runder Zahl

$$\gamma = 4\,, \quad q = 4\,p\,.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass durch K_2SO_4 das unlösliche Carbonat $BaCO_3$ viermal so schnell zersetzt wird als das Sulfat $BaSO_4$ durch K_2CO_3. Besondere auf den Einfluss der Zeit auf diese Umsetzungen gerichtete Versuche bestätigten in der That, dass jene sehr viel schneller erfolgt als diese.

Der Coefficient γ ist keine unveränderliche Grösse; vielmehr wechselt sein Werth sowohl mit der Temperatur wie mit der Quantität des Lösungsmittels und unter Umständen auch mit der Beschaffenheit des Niederschlages, je nachdem dieser krystallinisch oder amorph, in der Hitze oder in der Kälte gefällt, vorher getrocknet oder stets feucht gehalten worden u. dgl. m. Es ist dieses vollkommen begreiflich, da alle diese äusseren Umstände die Wirkung der gelösten Stoffe auf die unlöslichen beeinflussen, ihr Einfluss auf verschiedene Stoffe aber verschieden sein kann und in der Regel sein wird.

Für die besprochenen Stoffe wächst γ nicht unerheblich mit der Quantität des Lösungsmittels und nimmt sehr bedeutend mit

steigender Temperatur ab. Wir können daraus schliessen, dass die Reaction:

$$K_2SO_4 + BaCO_3 = BaSO_4 + K_2CO_3$$

durch Verdünnung der Lösung weniger gehindert und durch Steigerung der Temperatur weniger befördert wird als die umgekehrte:

$$K_2CO_3 + BaSO_4 = BaCO_3 + K_2SO_4 .$$

Die verdünnte Lösung enthält im Verhältnisse zum Sulfate mehr Carbonat als die concentrirte, und die kalte mehr als die heisse.

§ 262.

Die genaue Bestimmung des Coefficienten γ hat aber ihre Schwierigkeit, besonders wenn das Gleichgewicht sich nur sehr langsam herstellt. So fanden z. B. Guldberg und Waage*), als sie die Gemenge

$$1\ BaSO_4 + 1\ K_2CO_3 + 100\ H_2O$$

und

$$1\ BaCO_3 + 1\ K_2SO_4 + 100\ H_2O$$

bei einer Temperatur von 3^0 C sich selbst überliessen, nach mehr als einem Jahre

im ersteren	im letzteren
$0,959\ K_2CO_3$	$0,929\ K_2CO_3$
$0,041\ K_2SO_4$	$0,071\ K_2SO_4$
$\gamma = 23,4$	$\gamma = 13,1$

Es war also noch kein Gleichgewicht eingetreten. Der richtige Werth von γ muss innerhalb dieser Grenzen liegen, da durch verschiedene Beobachtungen ermittelt wurde, dass der endliche Gleichgewichtszustand unabhängig von der ursprünglichen Combination der Stoffe ist. Vermehrung des umzusetzenden unlöslichen Stoffes und Erhöhung der Temperatur beschleunigen den Eintritt des Gleichgewichtszustandes; Verminderung des Lösungsmittels wirkt meistens beschleunigend, zuweilen aber auch verzögernd**).

---

*) Études etc., p. 18.

) z. B. erfolgt nach Ostwald (J. pr. Chem. [2] 1880, **22, 259) die Fällung der Barytsalze durch Chromate schneller in der verdünnteren Lösung-

Bei Siedhitze erhielten Guldberg u. Waage nach t Stunden aus

$1\,BaSO_4 + 1\,K_2CO_3 + nH_2O$					$1\,BaCO_3 + 1\,K_2SO_4 + nH_2O$				
SO_4	K_2CO_3				KSO_4	K_2CO_3			
p	q	n	t	γ	p	q	n	t	γ
,27	0,73	66,67	36	2,6	—	—	—	—	
,24	0,76	100	70	3,2	0,28	0,72	100	72	2,6
,18	0,82	500	70	4,6	0,20	0,80	500	403	4
,16	0,84	1000	79	5,3	(0,30)	(0,70)	1000	45	(2,3)

In der letzten Beobachtung war das Gleichgewicht offenbar
ch lange nicht erreicht; in den übrigen wenigstens angenähert.
iese zeigen, dass mit der Verdünnung γ, also die Menge des Car-
nates zunimmt, ohne doch je die für niedere Temperatur gefun-
ne Grenze $23 > \gamma > 13$ zu erreichen.

Aehnliche Zahlen wurden von denselben Autoren bei Anwen-
ng von Natronsalzen statt der Kalisalze gefunden.

Nach einem etwas abweichenden Verfahren hat James Morris*)
e Wechselwirkung zwischen den Carbonaten und Chromaten und
n Carbonaten und Sulfaten des Kaliums und Baryums unter-
cht, indem er die Zusammensetzung der Niederschläge ermittelte,
elche durch Chlorbaryum in Gemischen der Kalisalze erzeugt
urden. Er fand das Verhältniss des in der Lösung bleibenden
arbonates (q) zum Chromate (p) bei gewöhnlicher Temperatur in
nder Zahl

$$\gamma = \frac{q}{p} = 10 \text{ etwa.}$$

iess man aber den Niederschlag in der Flüssigkeit, so nahm das
arbonat in letzterer sehr erheblich zu. Es wurde also ein Theil
es erst übrig gebliebenen K_2CrO_4 allmählich in $BaCrO_4$ verwandelt.
n der Kochhitze ging dagegen sehr viel mehr Carbonat in den
iederschlag, so dass im Mittel etwa

$$\gamma = 3{,}75$$

rde. Die gefundenen Werthe schwankten indess ziemlich stark
diese Zahl. Für Carbonat und Sulfat fand Morris γ von der

*) Inaug.-Diss. Tübingen 1879; Liebig's Ann. 1882, **213**, 253.

Temperatur sehr wenig abhängig; die Zahlen schwankten um die Mittelwerthe

$$\text{in der Kälte } \gamma = 3{,}5; \text{ in der Siedhitze } \gamma = 3{,}2\,.$$

Durch eine mässige Aenderung der Menge des Lösungsmittels wurden diese Zahlen wenig beeinflusst. Die Beobachtungsfehler üben auf dieselben aber einen ziemlich grossen Einfluss, da die Zusammensetzung der übrig bleibenden Lösung aus der Analyse des Niederschlages berechnet wurde. Es können daher die angegebenen nur als Näherungswerthe für γ gelten.

Bei einer Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Oxalaten und Carbonaten der alkalischen Erden und denen des Natrons fand Watson Smith*), dass sowohl in der Hitze wie in der Kälte jedes der Metalle Ca, Sr, Ba um so weniger Oxalsäure und um so mehr Kohlensäure erhält, je grösser sein Atomgewicht ist. Das Blei erhält ebenfalls wie das Baryum mehr Kohlensäure als Oxalsäure.

Aus $Na_2C_2O_4$ entstand Na_2CO_3			Aus Na_2CO_3 entstand $Na_2C_2O_4$		
durch die Carbonate	kalt	heiss	durch die Oxalate	kalt	heiss
$CaCO_3$	19,8 %	22,9 %	CaC_2O_4	16,1 %	52,3 %
$SrCO_3$	7,6	7,6	SrC_2O_4	57,2	80,0
$BaCO_3$	4,8	5,0	BaC_2O_4	73,2	88,0
$PbCO_3$	6,4	13,1	PbC_2O_4	81,5	90,6

Obschon in diesen Versuchen der endliche Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht gewesen zu sein scheint, zeigen sie doch, dass das Calcium die Oxalsäure, das Baryum die Kohlensäure bevorzugt.

§ 263.

Etwas weniger einfach gestaltet sich die Sache für die theoretische Betrachtung, wenn nur einer der vorhandenen oder entstehenden Stoffe unlöslich ist. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn eine Basis mit zwei Säuren zusammentrifft, mit deren einer sie ein unlösliches Salz bildet, oder wenn ein unlösliches Salz mit einer Säure zusammengebracht wird, welche mit seiner Basis unter Abscheidung seiner Säure ein lösliches Salz bildet. Dieser Fall ist

*) Chem. Soc. Journ. Sept. 1877.

von Ostwald*), auf Veranlassung von Guldberg und Waage von S. Wleugel**) und von Horstmann***) untersucht worden. Guldberg und Waage*) wandten ihre Theorie auf diesen Fall an, indem sie einfach den dem unlöslichen Stoffe zugehörigen Coefficienten (q') constant setzten. Sie erhielten so den Ausdruck

$$\varkappa^2 q' = \frac{p' \cdot q}{p} = c\,,$$

zu dessen Prüfung sie eine Reihe von Versuchen über die Fällung einer Chlorcalciumlösung durch Oxalsäure und die Zersetzung des Kalkoxalates durch Salzsäure benutzten.

Zu einem in Centigrammen abgewogenen Mol.-Gew. $CaCl_2$ wurden Q Aeq. Oxalsäure $(H_2C_2O_4)$ gesetzt, das Volumen der gesammten Flüssigkeit auf 1,1 Liter gebracht und nach drei Tagen ermittelt, wie viel Kalkoxalat gefällt worden. Bezeichnen wir dessen Quantität nach Aequivalenten mit ξ, so stellt diese Zahl zugleich die aequivalente Menge frei gewordener Salzsäure dar, und wir haben in Lösung

$$\xi\, H_2Cl_2 + (Q-\xi)\, H_2C_2O_4 + (1-\xi)\, CaCl_2\,,$$

mithin für

$$p = \xi\,, \quad q = Q - \xi\,, \quad p' = (1-\xi)$$

$$c = \frac{(Q-\xi)\,(1-\xi)}{\xi}$$

woraus

$$\xi = \tfrac{1}{2}\left[1 + Q + c \pm \sqrt{(1+Q+c)^2 - 4\,Q}\right].$$

Aus dieser Formel ergaben sich für $c = 0{,}0215$ Werthe von ξ, welche mit den beobachteten gut übereinstimmten. Indessen hat Ostwald†) später gezeigt, dass diese Formel zur Prüfung der Theorie nicht geeignet ist, weil die im Verhältniss zur Einheit sehr kleine Grösse c auf das Ergebniss der Berechnung nur einen ganz untergeordneten Einfluss ausübt. Setzen wir $c = 0$, so ergiebt sich

$$\xi = \tfrac{1}{2}[1 + Q \pm (1-Q)]\,.$$

---

*) Journ. f. pr. Chem. [2], 1877, **16**, 421; 1879, **19**, 468; 1880, **22**, 251 1881, **24**, 486.

) Journ. f. prakt. Chem. 1879, **19, 93—95.

***) Verh. des Nat. Med. Ver. zu Heidelberg N. S. 2. Bd., 4. Heft, S. 247.

†) Journ. f. prakt. Chem. 1881, **24**, 486.

Die beiden Wurzeln dieser Gleichung sind

$$\xi = 1 \quad \text{und} \quad \xi = Q$$

für welche

$$p' = 0 \quad \text{oder} \quad q = 0$$

wird; d. h. es wird entweder alles Chlorcalcium oder alle Oxalsäure ausgefällt, was nahezu wirklich der Fall ist. Die kleine in Lösung bleibende Quantität lässt sich aus der Formel nicht genau berechnen. Versucht man die Constante c aus denselben Beobachtungen zu ermitteln, so erhält man Werthe, welche um die aus einer Beobachtung von Ostwald berechnete, von Guldberg und Waage benutzte Zahl $c = 0{,}0215$ bis $0{,}0176$ und $0{,}0386$ schwanken.

§ 264.

Bei näherer Betrachtung muss auch die der Theorie zu Grunde gelegte Gleichung

$$\frac{p'q}{p} = c\,, \qquad p'q = cp$$

Bedenken erregen. Sie ist entstanden aus der Hauptgleichung (§ 242):

$$kpq' = k'p'q \quad \text{oder} \quad \varkappa pq' = \tfrac{1}{\varkappa}p'q\,,$$

in welcher q' und damit auch $k \cdot q'$ constant gesetzt wurde. Die Berechtigung zu dieser Vereinfachung ist aber mehr als zweifelhaft; denn während die rechte Seite der Gleichung aussagt, dass die in der Zeiteinheit aus den gelösten Quantitäten Chlorcalcium (p') und Oxalsäure (q) entstehende Menge Oxalat jenen Quantitäten proportional sei, behauptet die linke Seite der Gleichung, wenn man in ihr

$$k \cdot q = const.$$

setzt, dass auch die Zersetzung des Oxalates durch Salzsäure dem Gehalte p der Lösung an dieser proportional sei. Während diese Proportionalität durch die in § 241 bis 255 besprochenen Beobachtungen für zwei gelöste Stoffe erwiesen ist, findet sie nach den Versuchen von Guldberg und Waage*) nicht statt, wenn ein gelöster Stoff auf einen ungelösten einwirkt; vielmehr wächst bei manchen Stoffen die Wirkung rascher als die Concentration, bei anderen langsamer. Demnach ist die von Guldberg und Waage für diesen Fall aufgestellte Hypothese wenig wahrscheinlich und wird auch durch die Erfahrung nicht bestätigt.

*) Études sur les affinités p. 65 u. 74.

§ 265.

Als Ostwald Salzsäure verschiedener Concentration (ein Doppelaequivalent $H_2Cl_2 = 72{,}74$ Gramm in n Litern enthaltend) mit oxalsaurem Kalk längere Zeit in Berührung liess, fanden sich die in nachstehender Tafel verzeichneten, in Doppelaequivalenten ausgedrückten, in Grammen auf 100 Liter (oder auf 100^{cc} in Milligr.) berechneten Quantitäten in Lösung.

Temp.	H_2Cl_2 p	$CaCl_2$ p'	$H_2C_2O_4$ q	$c = \frac{p'q}{p}$	n
20°	23,292	1,708	1,708	0,125	4
„	4,612	0,388	0,388	0,033	20
Zimmert.	2,220	0,280	0,280	0,035	40*)
100°	19,012	5,988	5,988	1,887	4
„	3,692	1,308	1,308	0,464	20
„	0,702	0,409	0,409	0,238	90

Die Verhältnisszahl c ist also auch nicht angenähert constant, sondern wächst sehr bedeutend mit der Anzahl der in der Lösung enthaltenen Aequivalente Salzsäure. Wir schliessen daraus, dass die Wirkung der Säure auf das Oxalat mit ihrer Concentration zunimmt und zwar rascher als diese selbst. Ausserdem sehen wir, dass durch eine Steigerung der Temperatur die Wirkung der Salzsäure sehr viel mehr gesteigert wird als die Wechselwirkung der beiden anderen in Lösung befindlichen Stoffe, deren Masse daher bedeutend zunimmt.

Setzen wir jetzt in die Hauptgleichung

$$kpq' = k'p'q$$

statt einer Constante c für $p \cdot q'$ das Zeichen einer noch unbekannten Function von p ein, so wird die Bedingung des Gleichgewichtes

$$\varkappa^2 \cdot f(p) = p' \cdot q\,,$$

welche für p' und q symmetrisch ist, also aussagt, dass der in der Lösung entstehende Zustand in ganz gleicher Weise

*) In Folge eines Druckfehlers in der Abhandlung bleibt es zweifelhaft, ob H_2Cl_2 in 30 oder 40 Litern gelöset war. Sämmtliche Zahlen dieser Zeile sind daher unsicher.

von der Quantität des Chlorcalciums (p') wie der Oxalsäure (q) abhänge. Dies ist nun in der That der Fall, wie Versuche von Ostwald zeigen, in welchen die Salzsäure mit einem Ueberschusse (U) entweder von Chlorcalcium oder von Oxalsäure versetzt wurde, bevor sie mit dem Oxalate in Berührung kam. Im ersten Falle ist der entstehende Gleichgewichtszustand:

$$p\, H_2Cl_2 + (1-p)\, H_2C_2O_4 + (U + 1-p)\, CaCl_2\,,$$

im zweiten:

$$p\, H_2Cl_2 + (1-p)\, CaCl_2 + (U + 1-p)\, H_2C_2O_4\,,$$

in beiden aber

$$\varkappa^2 f(p) = p'q = (1-p)\,(U + 1-p)\,.$$

In nachstehender Tafel sind die in einer der Versuchsreihen gefundenen Werthe von p, $1-p$ und c verzeichnet, welche bei dem in der ersten Spalte unter U angegebenen Ueberschusse von $CaCl_2$ oder von $H_2C_2O_4$ beobachtet wurden.

Temperatur 20° C; Verdünnung: H_2Cl_2 in 4 Litern.

	p		$p' = 1 - p = q$		c	
U:	$CaCl_2$	$H_2C_2O_4$	$CaCl_2$	$H_2C_2O_4$	$CaCl_2$	$H_2C_2O_4$
0	0,9317		0,0683		0,0050	
0,05	0,9499	0,9501	0,0501	0,0499	0,0053	0,0053
0,10	0,9601	0,9613	0,0390	0,0387	0,0056	0,0056
0,15	0,9691	—	0,0309	—	0,0058	—
0,20	0,9739	0,9738	0,0261	0,0262	0,0061	0,0061
0,30	0,9805	0,9805	0,0195	0,0195	0,0064	0,0064
0,40	0,9845	—	0,0155	—	0,0066	—
0,50	0,9868	0,9868	0,0132	0,0132	0,0068	0,0068
0,70	0,9895	—	0,0105	—	0,0075	—
1,00	0,9915	0,9917	0,0085	0,0083	0,0087	0,0085

Diese Zahlen, und ebenso die für 100° C, für eine fünffach grössere Verdünnung und die für Salpetersäure statt der Salzsäure erhaltenen, zeigen, wie Ostwald hervorhebt, erstens, dass die vermeintliche Constante

$$c = \frac{p'q}{p} = \frac{(1-p)\,(U + 1-p)}{p}$$

eine veränderliche Grösse*), und zweitens dass die Function

$$\varkappa^2 f(p) = p \cdot c$$

in Bezug auf p' und q symmetrisch ist. Weiter lässt sich über den Charakter dieser Funktion zur Zeit ohne weitere experimentelle Prüfung nur aussagen, dass sie mit zunehmendem U viel rascher wächst als p und ausserdem stark mit steigender Temperatur. Es ist z. B.

Temperatur 100° C; Verdünnung: H_2Cl_2 in 4 Litern.

	p		$1-p$		c	
U:	$CaCl_2$	$H_2C_2O_4$	$CaCl_2$	$H_2C_2O_4$	$CaCl_2$	$H_2C_2O_4$
0	0,7605		0,2395		0,075	
0,20	0,8143	0,8159	0,1857	0,1841	0,088	0,087
0,50	0,8637	0,8648	0,1363	0,1352	0,100	0,101
1	0,9046	0,0977	0,0954	0,0923	0,115	0,111

Wir haben demnach für $c \cdot p = \varkappa^2 f(p)$ z. B. folgende Werthe:

Temp.	U = 0	0,2	0,5	1
20°	$\varkappa^2 f(p) = 0{,}0047$	0,0059	0,0068	0,0086
100°	„ $= 0{,}0574$	0,0716	0,0867	0,1045

Welches Gesetz diesen Zahlen zu Grunde liegt, werden wohl erst weitere experimentelle Untersuchungen erkennen lassen.

§ 266.

Ist einer der Stoffe unter den Bedingungen des Versuches gasförmig, aber in der Flüssigkeit mehr oder weniger auflöslich, so wird seine Wirkung in dem Maasse geschwächt, wie er aus der Lösung entweicht, da nur noch die in Lösung bleibende Quantität

*) Bei der Berechnung von c ist zu beachten, dass man für diese Grösse verschiedene Zahlenwerthe aus **einer und derselben Beobachtung** erhält, je nach der Grösse des Volumens der Lösung, das man in Betracht zieht. Berechnet man z. B. die erste Beobachtung der Tabelle statt auf 4 auf nur 1 Liter Flüssigkeit, so erhält man

$$p = 0{,}2329\ , \quad q = p' = 0{,}0171\ , \quad c = 0{,}00125 \text{ statt } 0{,}005\ ,$$

woraus allein schon deutlich hervorgeht, dass die Grösse c keine geeignete Form eines Ausdruckes für die Affinitätsverhältnisse ist.

als „active Masse" zur Geltung kommt. Im übrigen gelten dieselben Gesetze wie für gelöste Stoffe.

Die Flüchtigkeit vieler Säuren ist die Ursache, dass sie aus ihren Salzen unter Umständen von anderen von geringerer Avidität ausgetrieben werden. So vermag in höherer Temperatur die Schwefelsäure die Salpeter- und Salzsäure auszutreiben, alle drei aber werden in der Glühhitze von der Phosphorsäure und Kieselsäure ausgetrieben.

Ist gleichzeitig die Bildung unlöslicher und flüchtiger Stoffe möglich, so kommt es auf die Natur der wirkenden Substanzen und die äusseren Umstände an, welche Verbindungen sich bilden. Oft genügt eine geringe Aenderung derselben, um eine Reaction in ihr Gegentheil zu verwandeln. Während z. B. die Essigsäure in wässriger Lösung die Carbonate der Alkalien unter Austreibung der Kohlensäure zersetzt, wird anderseits das in absolutem Alkohol gelöste Acetat durch eingeleitete Kohlensäure in unlösliches Carbonat verwandelt, während freie Essigsäure und Essigäther entstehen.

§ 267.

Je weiter die Wissenschaft fortschreitet, desto mehr wird erkannt werden, dass die Massenwirkung einer der wichtigsten Factoren der chemischen Mechanik ist. Mit vollem Rechte schrieben Guldberg und Waage*) schon vor einem halben Menschenalter:

> „Untersuchungen dieses Gegenstandes sind ohne Zweifel „schwieriger, langwieriger und weniger fruchtbringend als „die die Mehrzahl der Chemiker augenblicklich beschäftigen„den Arbeiten, d. i. die Entdeckung neuer Verbindungen. „Nach unserer Ansicht kann jedoch nichts rascher die „Chemie zu der Zahl der wahrhaft exacten Wissenschaften „emporheben als gerade die Untersuchungen, mit welchen „sich unsere Arbeit beschäftigt."

Wenn seitdem auf demselben Gebiete zwar etliche werthvolle Arbeiten ausgeführt, aber trotzdem weitaus nicht so viel geleistet worden ist, wie hätte geschehen können, so liegt das zum grossen Theile an der weit verbreiteten Meinung, dass man durch die Messung der Wärmetönungen ohne weiteres zu einer Messung der Affinitäten gelangen könne. Es scheint sich aber bereits die Erkenntniss Bahn zu brechen, dass die Sache so einfach nicht

---

*) Études p. 74.

liegt; vielmehr, bei aller Wichtigkeit der Wärmetönungen für die Erkenntniss des Wesens chemischer Vorgänge, in diesem Punkte ihre Bedeutung doch überschätzt wurde. In welchem Zusammenhange die Wärmetönungen, die Aenderungen der Dichte, der Wärmecapacität, der Lichtbrechung und zahlreiche andere den chemischen Umsatz begleitende Erscheinungen zu der inneren Ursache derselben, der Verwandtschaft, stehen, werden wir nur dadurch erfahren, dass wir ohne vorgefasste Meinung die Umsetzungen, wie sie in Wirklichkeit stattfinden, untersuchen und dem Stoffe die stärkere Affinität zuschreiben, welcher unter gleichen äusseren Bedingungen den anderen aus seinen Verbindungen verdrängt, und nicht dem, welcher verdrängt wird. Die Vermuthung, dass die Affinität mit dieser oder jener Erscheinung in nahem Zusammenhange stehe, kann uns nicht der Pflicht überheben, die Affinitätscoefficienten unmittelbar experimentell zu bestimmen. Jeder mittelbare Schluss auf dieselben bleibt trügerisch und kann zu schweren Täuschungen führen.

Eine der nächsten Aufgaben der Forschung ist die Erweiterung der Guldberg-Waage'schen Theorie, besonders die bereits begonnene Ausdehnung derselben auf die nicht umkehrbaren Vorgänge, deren Zahl vielleicht ebenso gross ist als die der umkehrbaren. Formell betrachtet fallen allerdings auch sie unter dieselbe Theorie, da sie die Fälle darstellen, in welchen

$$\varkappa = o \quad \text{und} \quad \tfrac{1}{\varkappa} = \infty$$

ist (s. § 252). Da indessen mit dem Verschwinden des einen Affinitätscoefficienten auch die Voraussetzung der Theorie, dass zwei einander entgegengesetze Vorgänge durch ihren Wettstreit den Gleichgewichtszustand hervorbringen, hinfällig wird, so könnte man zunächst bezweifeln, ob dieselbe oder auch nur eine ähnliche Theorie hier Anwendung finden könne. Um so bemerkenswerther aber ist es, dass zahlreiche Beobachtungen an nicht umkehrbaren Vorgängen wirklich einen ganz ähnlichen Verlauf wie an den umkehrbaren nachgewiesen haben. Wenn die Bildung der Anilide*), der Nitroverbindungen**), der Sulfonsäuren, die sogenannten Contactwirkungen***), der Zerfall unbeständiger Verbindungen†) und

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1882, **15**, 1977.

) P. Spindler, Inaug.-Diss. Tübingen, 1883; vorläufige Mittheilung eines Theiles: Ber. d. d. chem. Ges. 1883, **16, 1252.

***) W. Ostwald, Studien zur chemischen Dynamik, Journ. f. prakt. Chem. [2], 1883, **27**, 1; **28**, 449.

†) H. Landolt, Die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in wässrigen Lösungen, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1883, 1223.

andere nicht umkehrbare Reactionen ähnlichen Gesetzen folgen wie die umkehrbare Salz- und Esterbildung u. s. w., so rührt das wahrscheinlich zum grossen Theile daher, dass die Zeit, welche zur Herstellung des Gleichgewichtes erforderlich ist, in beiden Arten von Vorgängen in ähnlicher Weise von der wirkenden Masse abhängt. Die nicht umkehrbaren Processe erscheinen in so fern sogar als die einfacheren, als in ihnen nur der Verlauf einer und nicht zweier Umsetzungen in seiner Abhängigkeit von Zeit, Masse und Temperatur zu verfolgen ist. Es liegt hier ein sehr weites, kaum erschlossenes Feld der Forschung offen, dessen Eroberung freilich erst nach Hinwegräumung zahlreicher Hindernisse gelingen wird. Die bis jetzt auf diesem Gebiete errungenen Erfolge lassen aber bereits deutlich erkennen, dass die Arbeit auf demselben einem beginnenden neuen Abschnitte der Entwickelung der wissenschaftlichen Chemie seinen Charakter geben wird, einer Periode, in welcher nicht mehr allein die Darstellung neuer Verbindungen das Ziel der Arbeit sein wird, sondern ganz besonders auch die Erforschung des Wie? und Warum? ihrer Entstehung.

XIV. Chemischer Umsatz durch Licht.

§ 268.

Wie die den Körpern mitgetheilte, geleitete Wärme hat auch das Licht, das ja nichts anderes ist als eine Form der strahlenden Wärme, die Fähigkeit, chemische Umsetzungen zu bewirken. Jedoch ist nur eine beschränkte Zahl von Stoffen dieser Wirkung zugänglich*). Viele Oxyde, Chloride, Bromide und Jodide, welche im Dunkeln beständig sind, werden im Lichte zerlegt, reducirt, manche unter Abscheidung von freiem Sauerstoff, Chlor u. s. w.; andere nur, wenn Stoffe zugegen sind, welche das abgeschiedene negative Element aufzunehmen vermögen. Nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise ist das Licht auch im Stande, Verbindungen zu erzeugen, welche im Dunkeln nicht entstehen. Wahrscheinlich aber gehören diese Vorgänge in dieselbe Kategorie wie die vorigen, indem das Licht auf das freie Chlor und vielleicht auch auf den freien Sauerstoff gerade so wirkt wie auf die Chloride, nämlich die Spaltung der Molekeln in Atome, wenn nicht bewirkt, so doch erleichtert. Auf dieser Wirkung scheint die bekannte, durch das Licht bewirkte Bildung des Chlorwasserstoffes aus den Elementen zu beruhen, ferner die Chlorirung der Kohlenwasserstoffe und die Zerlegung des Wassers durch freies Chlor unter Bildung von Salzsäure, und endlich wohl auch die Addition von Chlor oder Brom zu ungesättigten Verbindungen wie Kohlenoxyd, Aethylen, Schwefligsäureanhydrid u. s. w.; denn auch hier muss der Verbindung eine Zersetzung der Chlormolekel vorhergehen:

$$*{-}CO{-}* \; + Cl{-}Cl = Cl{-}CO{-}Cl$$

$$H_2C{=}CH_2 + Cl{-}Cl = Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$$

u. s. w.

---

*) S. die Zusammenstellungen in: Ad. Wüllner, Lehrb. d. Exp.-Physik, 1871, **3**, 268 ff.; Alex. Naumann, Gmelin-Kraut's Handb., Bd. 1, Abth. 1, S. 823 ff.; E. Becquerel, La Lumière, ses causes et ses effets, **2**, 1868.

Es lassen sich demnach alle Wirkungen des Lichtes, gerade so wie die der Wärme, als Zerlegungen oder Dissociationen mit nachfolgender Verbindung (vgl. § 208) auffassen und erscheinen so unter einem einheitlichen Gesichtspunkte, während sie nach älterer Auffassung z. Th. als Zerlegungen, z. Th. als Verbindungen bezeichnet wurden, also als Vorgänge geradezu entgegengesetzter Natur.

§ 269.

Nicht jede Art des Lichtes vermag chemische Wirkungen hervorzubringen; vielmehr ist diese Fähigkeit an eine bestimmte Wellenlänge oder Farbe gebunden. Auf die meisten Stoffe wirken nur die blauen, violetten und die unsichtbaren übervioletten Strahlen, weniger die grünen und gelben, und so gut wie gar nicht die rothen. Nur die Zerlegung der Kohlensäure in den grünen Organen der Pflanzen geschieht vorzugsweise durch rothes und gelbes Licht und wenig oder kaum durch die stärker brechbaren Strahlen, und ebenso vielleicht noch einige andere Vorgänge.

Da die rothen und gelben Lichtstrahlen, wenn sie von wägbaren Stoffen absorbirt werden, diese stärker erwärmen als blaue und violette, so können wir schliessen, dass nicht die Erwärmung die Ursache des Umsatzes ist, sondern das Licht als solches, also Aetherschwingungen von bestimmter, ziemlich eng begrenzter Wellenlänge. Es ist wahrscheinlich, dass verschiedene Zersetzungen durch verschiedenfarbiges Licht bewirkt werden, jede einzelne aber, wenn nicht ausschliesslich, doch vorzugsweise nur durch eine bestimmte Farbe. Diese Abhängigkeit scheint in naher Beziehung zu dem Vermögen der Elemente zu stehen, im Gaszustande in der Glühhitze nur Licht von bestimmter Wellenlänge auszustrahlen und, nach Kirchhoff's Gesetze*), dasselbe Licht zu verschlucken, also nicht durchzulassen. Für das Chlor haben Bunsen und Roscoe**) durch messende Versuche nachgewiesen, dass seine chemische Wirkung durch gerade das Licht hervorgerufen wird, welches es absorbirt; denn Licht, das durch eine hinreichend dicke Schicht Chlorgas hindurch gegangen ist, vermag jene Wirkung nicht mehr zu üben. Nach Morren***) und Gernez†) enthält

---

*) Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente. 2. Aufl. Berlin, 1862, S. 22 ff. Anhang.

) Photochemische Untersuchungen. Pogg. Ann., **96, **100**, **101**, **108** und **117**.

***) Compt. rend. 1869, **68**, 376.

†) Compt. rend. 1872, **74**, 660.

es keine blauen und violetten Strahlen mehr. Es geht aus dieser Wahrnehmung auch bestimmt hervor, dass das Licht bei seiner Wirkung als solches zerstört und seine lebendige Kraft in andere Formen der Energie verwandelt wird.

§ 270.

Die Schwierigkeit des Gegenstandes erklärt es, dass, trotz der grossen praktischen Wichtigkeit der chemischen Wirkungen des Lichtes für die Photographie und andere Zweige der Technik, genaue quantitative Messungen dieser Wirkungen bisher nur von wenigen Forschern ausgeführt wurden. Die Verbindung von Chlor und Wasserstoff unter dem Einflusse des Lichtes wurde von J. W. Draper*) und später, nach schärferer Methode, von Bunsen und Roscoe**) sehr genau untersucht. Die zahlreichen sonstigen Bearbeitungen der chemischen Lichtwirkungen sind meist nur qualitativer Natur oder behandeln so verwickelte Vorgänge, dass zur Zeit aus ihnen nur hin und wieder eine für die Theorie wichtige Folgerung gezogen werden kann.

Jene quantitativen Messungen haben ergeben, dass die Wirkung des Lichtes nicht augenblicklich geschieht, vielmehr sich allmählich entwickelt und eine ziemlich bedeutende Zeit braucht, bis sie ihre volle Stärke erreicht hat. Wird eine Mischung aus Chlor und Wasserstoff, die im Dunkeln gehalten worden, dem Lichte ausgesetzt, so findet im ersten Augenblicke gar keine oder nur eine sehr geringe Bildung von Salzsäure statt; mit der Zeit aber nimmt dieselbe zu, so dass die in gleicher Zeit, z. B. in einer Minute, entstehende Quantität der Verbindung fortwährend bis zu einem Maximalwerthe zunimmt, welcher nun für dieselbe Zusammensetzung der Gasmischung und dieselbe Lichtintensität sich gleich bleibt, mit diesen aber sich ändert. Diese allmähliche Steigerung der Wirkung hat Bunsen mit dem Namen der Induction belegt. Dieselbe hängt ab von der Zusammensetzung des belichteten Gases, seiner Masse und der Intensität des wirkenden Lichtes. Je reiner das Gas, und je genauer seine Bestandtheile in dem Verhältnisse gemischt sind, in welchem sie sich verbinden, desto rascher verläuft die Induction. Je grösser die Quantität des Gases, desto langsamer geht sie vorwärts, während sie mit wachsender Intensität des Lichtes

*) Lond., Edinb. and Dubl. Phil. Mag. 1843, **23**, 401; s. a. die Literatur in Poggendorff's Biogr. liter. Wörterbuch 1863, **1**, 601.

**) a. a. O.

sehr rasch zunimmt, so dass im hellen Lichte eine momentane Entzündung und heftige Explosion eintreten kann. Diese inducirende Wirkung des Lichtes findet nur statt, wenn die beiden Gase gemischt demselben ausgesetzt werden; eine getrennte Beleuchtung jedes einzelnen befähigt sie nicht zur Verbindung. Dagegen behält die einmal beleuchtete Mischung auch im Dunkeln noch längere Zeit, etwa eine halbe Stunde, die Fähigkeit, im Lichte Salzsäure zu bilden; denn wenn nach kurzem Verweilen im Dunkeln das Gas wieder beleuchtet wird, bedarf es keiner oder nur einer sehr kurzen Inductionszeit, und zwar einer um so kürzeren, je kürzere Zeit es im Dunkeln verweilte. Es wird also durch das Licht in dem Gasgemische ein Zustand der Verbindungsfähigkeit geschaffen, welcher noch nicht Verbindung ist und sich wirkungslos verliert, wenn er nicht durch Licht bis zur Verbindung entwickelt wird.

Während nur ein Gemisch aus Chlor und Wasserstoff und nicht die getrennten Gase die Induction erleiden, giebt es eine Reihe von Stoffen, namentlich verschiedene Silbersalze, welche durch Beleuchtung die Fähigkeit erlangen, durch oxydirbare Stoffe reducirt zu werden, mit welchen sie im Dunkeln sich nicht oder doch viel langsamer umsetzen; und zwar ist es meistens nicht nöthig, dass der oxydirbare Stoff bei der Beleuchtung des Silbersalzes zugegen sei. Chlor- oder Jodsilber auf einer photographischen Platte dem Lichte ausgesetzt und, ehe dessen reducirende Wirkung sichtbar wurde, im Dunkeln mit Gallussäurelösung oder einem anderen Reductionsmittel übergossen, wird an den vom Lichte getroffenen Stellen reducirt und zwar um so mehr, je intensiver das Licht war. Hier erlangt also, anders als bei der Mischung aus Chlor und Wasserstoff, dem sogenannten Chlorknallgase, der eine der beiden auf einander wirkenden Stoffe auch ohne die Gegenwart des anderen die Fähigkeit, sich mit diesem sogar im Dunkeln zu verbinden, während das isolirt insolirte Chlorgas nicht einmal inducirt wird. Gleichwohl dürfte doch die Wirkung des Lichtes auf das Chlor von der auf das Chlorsilber nicht wesentlich verschieden sein; in beiden wird durch das Licht ein Zustand geschaffen, welcher den Atomen den Austritt aus der Molekel erleichtert. Dass dieser Zustand im Silbersalze längere Zeit bleibt, während er im Chlore, das nicht mit Wasserstoff gemischt ist, mit dem Aufhören der Beleuchtung sofort verschwindet, scheint sein Analogon in der bekannten Thatsache zu finden, dass manche Stoffe die Fähigkeit besitzen, das auf sie fallende Licht aufzunehmen und im Dunkeln wieder auszustrahlen, zu „phosphoresciren", wäh-

rend andere sofort dunkel erscheinen, sobald sie nicht mehr beleuchtet werden.

Worin der Zustand der Induction besteht, ist z. Z. mit Sicherheit nicht zu erweisen. Da jedoch dieser Zustand durch Schwingungen von bestimmtem Rythmus, die Lichtschwingungen bestimmter Farbe, hervorgerufen wird und einiger Zeit zu seiner Entstehung bedarf, so ist es kaum zweifelhaft, dass auch er im wesentlichen in Schwingungen oder anderen regelmässigen periodischen Bewegungen bestehen wird. Dies wird noch wahrscheinlicher durch die von Bunsen und Roscoe gemachte Wahrnehmung, dass die geringste Beimengung eines fremden Gases, ja sogar eines ganz kleinen, fast verschwindenden Ueberschusses von Chlor oder Wasserstoff über das Verhältniss, in welchem sie sich verbinden, die Wirkung des Lichtes ganz ausserordentlich beeinträchtigt. Da dies in viel grösserem Maasse geschieht, als der Quantität der Beimengung entsprechen würde, so scheint deren hindernde Wirkung darin zu bestehen, dass sie den regelmässigen Rythmus der Bewegungen stört oder unterbricht. Gleichwohl dürfen wir uns keine solche Regelmässigkeit der Bewegungen vorstellen, dass jedes Theilchen genau wie das andere sich verhielte; denn dann müssten alle gleichzeitig in das Stadium gelangen, in welchem sie sich mit einander umsetzen. Wir müssen vielmehr auch hier eine solche Ungleichheit der Bewegungen der einzelnen Molekeln annehmen, wie wir sie zur Erklärung der allmählich fortschreitenden Dissociation (§ 205) benutzt haben.

§ 271.

Ist einmal das Maximum der Induction erreicht, so bleibt die in der Zeiteinheit gebildete Quantität Salzsäure sich gleich, vorausgesetzt, dass sie durch vorhandenes Wasser sofort hinweggenommen wird, so wie sie sich bildet. Die in gleichen Zeiten durch Licht verschiedener Intensitäten gebildeten Quantitäten sind alsdann proportional der Intensität des Lichtes oder, genauer gesprochen, der Intensität seiner wirksamen Strahlen. Da nun nach der Undulationstheorie die Intensität jeder Farbe proportional dem Quadrate der Schwingungsamplitude und umgekehrt proportional ihrer Schwingungsdauer ist, so folgt, dass die umgesetzte Quantität des Chlores der lebendigen Kraft des verbrauchten Lichtes proportional ist, also für jede Molekel Chlor ein bestimmtes Quantum Energie verbraucht wird. Es besteht also auch für das Licht eine ebensolche Aequivalenz wie zwischen der Wärme und stofflichen

Umsetzungen. Jedoch ist die lebendige Kraft des Lichtes, welches den Umsatz von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäure einleitet, zwar nicht genau gemessen, aber jedenfalls sehr klein im Verhältniss zu dem Aufwande von Wärme, durch welchen chemische Umsetzungen bewirkt zu werden pflegen. Daraus folgt aber nicht nothwendig, dass der Zerlegung der Chlormolekel nur ein sehr geringer Widerstand entgegenstehe, der durch die Wirkung des Lichtes überwunden werde; denn es ist sehr wohl möglich, dass dieser Zerfall nur durch die den Chloratomen schon vorher eigenen Bewegungen bewirkt wird, denen nur das Licht eine besondere, dem Zerfalle günstige Richtung ertheilt.

XV. Chemischer Umsatz als Ursache und Folge der Elektricität; Elektrolyse.

§ 272.

Dass die Elektricität mit der von uns als Affinität bezeichneten, von der stofflichen Natur abhängigen Ursache des chemischen Umsatzes in sehr naher Beziehung steht, ist seit Volta's Entdeckung unzweifelhaft. Aber obschon sich das seither zu unserer Kenntniss gekommene thatsächliche Material ganz ausserordentlich gehäuft hat, sind wir über das Wesen dieses Zusammenhanges doch kaum besser unterrichtet, als man es im Anfange unseres Jahrhunderts war. Wie schon oben, am Schlusse des § 108, S. 230, ausgesprochen wurde, hat noch heute die Auffassung die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, welche Humphry Davy in die Worte*) fasste:

> „Körper, welche, wenn sie vermöge ihrer kleinsten Theilchen „wirken, chemische Erscheinungen hervorbringen, äussern, „wenn sie als Massen wirken, elektrische Wirkungen; es „ist daher gar nicht unwahrscheinlich, dass die erste „Ursache beider dieselbe sein könne, und dass dieselbe „Anordnung der Materie oder dieselben anziehenden Kräfte, „welche die Körper in die Verhältnisse von positiv und „negativ elektrisch versetzen, d. h. welche machen, dass „sie einander elektrisch anziehen, auch ihre Theilchen „anziehend machen und sie in den Stand setzen könne, „chemische Verbindungen einzugehen, wenn sie völlige „Freiheit der Bewegung haben.“ — — „Diese Ansicht „dass es möglich sei, dass elektrische und chemische „Wirkungen von derselben Ursache abhängen können, ist „äusserst missverstanden worden. Man hat angenommen,

*) Ich entnehme diese der Uebersetzung von Fr. Wolff, Berlin 1820, Abschnitt VII, § 33 u. 34, S. 144 u. 145.

„die Meinung wäre die, dass chemische Veränderungen „durch elektrische Veränderungen veranlasst würden, — „eine Vorstellung des Gegenstandes, welche von der „Hypothese, die ich hier aufgestellt habe, sehr weit ent- „fernt ist. Meiner Ansicht nach muss man beide Er- „scheinungen als verschiedene Erscheinungen be- „trachten, wiewohl durch dieselbe Kraft erzeugt, die in „dem einen Falle auf Massen, in dem anderen auf die „kleinsten Theilchen wirke."*)

Ueber die Natur der Elektricität wissen wir etwas mehr, als zu jener Zeit sicher bekannt war. Besonders ist die von Davy schon angezweifelte Vorstellung aufgegeben worden, dass Elektricität ein Stoff, eine Flüssigkeit sei, oder gar zwei verschiedene derartige Flüssigkeiten existirten. Davy nannte die Elektricität einen „Zustand", und wir können heute mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass elektrische Zustände Bewegungszustände von besonderer Form sind, welche ebenso wie alle anderen den Gesetzen der Erhaltung und Umwandelung der Energie gehorchen. Welche Form aber die den elektrischen Zustand charakterisirende Bewegung habe, wissen wir nicht, ja nicht einmal, ob die bewegte Materie die ponderabele oder vielleicht eine imponderabele sei. So lange diese Fragen ohne Antwort bleiben, wird uns auch verborgen sein, in welchem Verhältnisse Elektricität und Affinität zu einander stehen.

Wenn uns aber auch die Beziehungen der inneren Ursachen chemischer und elektrischer Vorgänge noch unbekannt sind, so haben wir doch seit Davy's Zeit in der Erkenntniss der gesetzmässigen Beziehungen zwischen beiden Arten von Erscheinungen sehr wesentliche Fortschritte gemacht, besonders in Folge der grossen Entdeckungen, welche wir dem Schüler und Nachfolger Davy's, Michael Faraday, verdanken, unbeschadet einiger irrthümlicher Deutungen, welche er den Beobachtungen gab.

§ 273.

Aehnlich wie die Wärme erscheint die Elektricität sowohl als Ursache wie als Folge der chemischen Zustände und Vorgänge.

Bei jeder Berührung zweier chemisch, d. i. stofflich verschiedener Körper entsteht eine Vertheilung der Elektricitäten, indem einer der Körper positiv, der andere negativ wird. Je nach-

*) Wolff übersetzt: „durch die Massen" und „durch die kleinsten Theilchen".

dem dieselben Leiter oder Nichtleiter sind, genügt zur Erzeugung dieser Vertheilung entweder die Berührung in einem einzigen Punkte, oder es muss (durch Reiben) jeder Punkt der einen Oberfläche mit einem oder mehren der anderen in Berührung gebracht werden. Die von Volta zuerst aufgestellte Lehre von der Entstehung der elektrischen Vertheilung durch einfachen Contact ist vielfach bestritten und angenommen worden, dass die Erregung der Elektricitäten aus vorausgehenden chemischen Veränderungen, Oxydation etc., der sich berührenden Körper hervorgehe. Diese Auffassung, welche auch jetzt noch von einem Theile der Physiker vertreten wird, scheint mir weniger geeignet, den Thatsachen gerecht zu werden. Ich gehe daher, ohne diese schwierige Streitfrage entscheiden zu wollen, von der Volta'schen Ansicht aus.

Der Grad oder die Spannung der durch Berührung zweier chemisch verschiedener Stoffe entstehenden elektrischen Erregung scheint in sehr nahem Zusammenhange mit ihrer Affinität zu einander zu stehen und um so grösser zu sein, je grösser die Affinität ist. Auf diese wahrscheinlich richtige Annahme hat Berzelius seine elektrochemische Theorie gegründet, welche wesentlich zur Herstellung einer systematischen Ordnung der anorganischen Chemie beigetragen hat, die aber als widerlegt angesehen wurde, seit aus ihr gezogene, ohne Zweifel irrthümliche Folgerungen diese Lehre mit den an den organischen Verbindungen beobachteten Substitutionserscheinungen in Conflict brachten. Seitdem ist die Berzelius-sche Lehre so sehr der Vergessenheit anheimgefallen, dass in neueren Lehrbüchern ihrer kaum noch Erwähnung zu geschehen pflegt, und selbst für einige neu entdeckte Elemente die Stellung in der Spannungsreihe zu ermitteln nicht mehr versucht wurde. Müssen wir diese vollständige Abwendung von der einst so hoch gepriesenen Lehre des berühmten Forschers als zu weitgehend bezeichnen, so können wir andererseits nicht verkennen, dass diese Lehre über die Aufstellung eines Grundsatzes nicht hinaus, also eigentlich gar nicht zur Entwickelung gekommen ist.

Berzelius sah in der in den Atomen angenommenen Elektricität sowohl die Quelle der bei ihrer Vereinigung entwickelten Wärme und des manchmal entstehenden Lichtes, als auch die Ursache ihres Zusammenhaltens nach der Vereinigung. Seine eigene Darlegung*) seiner Vorstellungen gesteht zu, dass dies ein Widerspruch ist, den zu lösen ihm nicht gelang. Derselbe machte sich

*) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., 1843, 1, 67 ff.

wenig fühlbar, weil Berzelius von seiner ganzen Theorie kaum eine andere Anwendung machte als die zur Eintheilung der Elemente in elektro-positive und negative, die im grossen und ganzen auch jetzt noch stillschweigend beibehalten wird. Wo er einmal weiter gehende Anwendungen versuchte, gerieth er auf Irrwege, z. B. in heftigen Widerspruch gegen Faraday's Gesetz der elektrolytischen Aequivalenz*) und gegen Dumas' Substitutionslehre, die allerdings beide mit seinen theoretischen Anschauungen unvereinbar, aber darum nicht unrichtig waren.

Auch heute ist der Baugrund, auf welchem wir ein elektrochemisches Lehrgebäude errichten könnten, nicht viel fester als zu jener Zeit. Wir müssen daher mit theoretischen Speculationen sehr vorsichtig sein und sollten uns möglichst nur an Thatsachen halten, wenn nicht auch in deren Unsicherheit eine Hauptschwierigkeit läge.

§ 274.

Unmittelbare Messungen der durch Berührung zweier verschiedener Stoffe entstehenden elektrischen Vertheilung sind nur in sehr geringer Zahl ausgeführt worden; und gerade die mit der grössten Sorgfalt von R. Kohlrausch, Gerland und Hankel angestellten Versuche**) haben gezeigt, wie ungemein schwierig es ist, zuverlässige Zahlen zu erhalten. Die geringste oberflächliche Oxydation der Metalle, kleine Verunreinigungen derselben, anhaftende Feuchtigkeit u. s. w. bewirken so grosse Aenderungen ihrer Contactelektricität, dass manche Forscher die Existenz der letzteren ganz geleugnet und die beobachteten Ladungen der Metalle lediglich den chemischen Einwirkungen des Sauerstoffes, der Luftfeuchtigkeit zugeschrieben haben. Wenn auch diese Auffassung zu weit geht, so dürfen wir doch kaum hoffen, selbst nur für die weniger oxydabelen Metalle vollkommen zuverlässige Messungen der Contactelektricität zu erhalten, geschweige denn für die leicht oxydirbaren und die nicht metallischen Elemente. Soviel aber darf als sicher angenommen werden, dass die Metalle, und wahrscheinlich alle chemischen Elemente, nebst manchen ihrer Verbindungen in sogenannte Spannungsreihen sich einordnen lassen, in welchen jeder Stoff gegen alle ihm vorhergehenden positiv, gegen alle folgenden negativ sich verhält in der Art, dass die Summe seiner elektrischen

*) Daselbst S. 100.

**) Die Literatur und die Versuchsergebnisse finden sich zusammengestellt [in Wie]demann's Galvanismus, 1, 2. Aufl., S. 21 ff.

Spannungen gegen zwei andere der Spannung dieser gegen einander gleich ist; z. B. nach Kohlrausch:

$$Zn \mid Fe = 74{,}7 \qquad Fe \mid Pt = 32{,}3$$
$$Zn \mid Pt = 106{,}4 \qquad 74{,}7 + 32{,}3 = 107{,}0.$$

In Erwägung der Schwierigkeit einer unmittelbaren Messung dieser Spannungsdifferenzen, hat man öfter ein mittelbares Verfahren zur Bestimmung der Contactelektricität eingeschlagen. Taucht man beide zu prüfende Metalle, während sie einander berühren oder durch eine metallische Leitung verbunden sind, in eine leitende zersetzbare Flüssigkeit, so gilt dasjenige Metall also positiv gegen das andere, zu welchem durch die metallische Leitung die positive Elektricität strömt. Auch hier folgt die Erregung dem Gesetze der Spannungsreihe; d. h. die von *A* und *B* ist zusammen mit der von *B* und *C* so gross wie die von *A* und *C*. So ist z. B., nach Versuchen von Poggendorff*), in verdünnter Schwefelsäure die von

$$Zn \mid Sn = 40{,}9 \qquad Sn \mid Cu = 41{,}0$$
$$Zn \mid Cu = 82{,}4 \qquad 40{,}9 + 41{,}0 = 81{,}9\,,$$

wenn die eines Daniell'schen Elementes = 100 gesetzt wird, und analog für alle anderen Metalle und verwandte Stoffe. Dieses Verfahren liefert meist dieselbe Reihenfolge oder Spannungsreihe der Elemente, wie die unmittelbare Beobachtung der Contactelektricität; doch übt auch die Natur der Flüssigkeit einen gewissen Einfluss nicht nur auf die Stärke der Erregung, sondern unter Umständen sogar auf die Stellung der Elemente in der Reihe aus. So giebt z. B. Cyankaliumlösung eine andere Reihenfolge als verdünnte Säuren oder Alkalien.

Ausserdem aber haben auch mit einer und derselben Flüssigkeit verschiedene Autoren einander widersprechende Ergebnisse erhalten, was in der Regel von einer grösseren oder geringeren Reinheit der angewandten Stoffe herrühren wird. Vielleicht sind kaum einige wenige der zu diesen Versuchen benutzten Substanzen so weit rein gewesen, wie sie erhalten werden können; ein erheblicher Theil war ohne Zweifel sehr unrein. Demnach sind auch die „Spannungsreihen“, in welchen die Elemente so geordnet zusammengestellt wurden, dass jedes folgende gegen das vorher-

*) Pogg. Ann. 1845, **70**, 60; Wiedemann, Galvanismus, **1**, 2. Aufl., 369.

gehende sich negativ, oder bei Umkehrung der Reihe, positiv verhält, sehr verschieden ausgefallen.*)

Da aber in diese Spannungsreihen nur Leiter der Elektricität nach dem eingeschlagenen Verfahren sich einreihen lassen, und auch von diesen ein Theil aus verschiedenen Gründen sich der experimentellen Behandlung entzog, so war man genöthigt, nach neuen Hülfsmitteln zu suchen, um alle Elemente der Spannungsreihe einordnen zu können.

Da die Beobachtung ergab, dass in der Regel ein positives Element aus seiner Verbindung mit einem negativen durch ein stärker positives, und ein negatives durch ein stärker negatives ausgeschieden wird, so hat man nicht selten die Verdrängung eines Elementes durch ein anderes als Mittel zur Bestimmung ihrer Stellung in der Spannungsreihe benutzt. So wird aus Verbindungen mit positiveren Elementen, z. B. den Metallen, das Jod durch das Chlor, aus denen mit dem negativen Sauerstoff das Chlor durch Jod verdrängt, woraus geschlossen wird, dass das Jod positiver oder weniger negativ sei als das Chlor. Dass Schlüsse dieser Art sehr unsicher sein können, ergiebt sich schon aus der im XIII. Abschnitt ausführlich besprochenen Umkehrbarkeit vieler Reactionen. Es kann daher nicht auffallen, dass die schon vor vielen Jahren von Berzelius**) aufgestellte, alle damals bekannten Elemente umfassende, vom negativsten zum positivsten fortlaufende Spannungsreihe nicht fehlerfrei ist. Vielmehr ist es bewundernswerth, wie richtig Berzelius die Stellung der meisten Elemente fixirt hat. Abgesehen vom Kohlenstoff und Wasserstoff, die er ohne Zweifel viel zu weit nach der negativen Seite stellte***), dürfte nur eine unbedeutende Zahl von Umstellungen erforderlich sein, die aber zur Zeit nicht sicher angegeben werden können.

§ 275.

Die Feststellung einer einzigen, alle Elemente umfassenden Spannungsreihe wird voraussichtlich in zuverlässiger Weise zunächst noch längere Zeit ein frommer Wunsch bleiben. Als leichter zu erfüllende und daher zunächst dankbarere Aufgabe erscheint die Untersuchung der einzelnen natürlichen Familien der Elemente auf

*) Vergl. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., **1**, 58.

) Berzelius, Lehrb., 5. Aufl., **1, 118.

***) Der Kohlenstoff gehört neben das Platin (s. Bunsen, Liebig's Ann. *1841*, **38**, 311), der Wasserstoff neben das Zinn.

ihr gegenseitiges elektrisches Verhalten, von dem schon oben (§§ 75 u. 76) die Rede war, und eine Vergleichung der verschiedenen Familien mit einander. So weit unsere sehr unvollständigen Kenntnisse es erlauben, ist in nachstehender Tafel das nachgewiesene oder vermuthete elektrische Verhalten der Elemente durch Pfeile angegeben, deren Spitze stets gegen das positivere Element gerichtet ist.

```
          Li ← Be ← B  → C   ←  N ← O    F →
          ↓    ↓    ↓    ↑      ↓   ↓
(F)  → Na ← Mg ← Al ← Si  ←  P ← S ← Cl →
          ↓    ↓         ↓      ↓   ↓    ↓
(Cl) →  K ← Ca ← Sc ← Ti ← V ← Cr → Mn ← Fe ← Co ← Ni ←
   (Ni) ←↓ Cu →↑ Zn ← Ga ↓ — ← As ← Se ← Br →↑   ↑    ↑
(Br) → Rb ←↑ Sr ←↑ Y ← Zr ← Nb ↓ Mo ↓ — ↓ Ru  Rh → Pd →
   (Pd) →↓ Ag →↑ Cd ← In ↓ Sn ← Sb ←↓ Te ← J →        ↑
 (J) → Cs ←↑ Ba ←↑ La   Ce ←↓ Ta ←↓ W    —   Os → Ir → Pt →
   (Pt) → Au → Hg → Tl ← Pb ← Bi ↓ —   —
          —    —    Th    —    —   U    —
```

So lückenhaft und unsicher sie ist, giebt doch diese Tafel zu einigen Betrachtungen Anlass, welche die in § 75 und 76 angestellten ergänzen. Die dort bereits besprochene Aenderung des elektrochemischen Verhaltens mit der Grösse des Atomgewichtes zeigt zunächst die grossen auf der Tafel der Atomvolumina angegebenen Perioden. Vom *Li* und ebenso vom *Na* ab wird das Verhalten immer negativer, bis es beim Uebergange vom *F* und *Cl* zu *Na* und *K* plötzlich wieder in ein positives Maximum umspringt. Aehnlich ist es in den an das *K*, *Rb* und *Cs* sich anschliessenden Reihen, nur mit dem Unterschiede, dass das zwischen je zwei dieser leichten Metalle hinein auf ein Schwermetall fallende, weniger scharf ausgeprägte positive Maximum nicht stets in die gleiche Familie trifft, sondern zuerst auf *Zn* und *Cd*, dann aber auf *Pb* oder *Tl* statt auf *Hg*. Daneben scheinen aber noch andere kleine Maxima aufzutreten; so bei *C*, wenn wirklich *B* negativer ist; dann in der Eisen-Gruppe *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, die nach den bisherigen Beobachtungen positiver sind als das auf sie folgende *Cu*.

Betrachten wir die einzelnen Familien für sich, so zeigen sich in manchen derselben die Elemente um so positiver, je grösser ihr Atomgewicht ist; so namentlich in den folgenden:

$$-\left\{\begin{array}{lllll} & N, & P, & As, & Sb, \\ & O, & S, & Se, & Te, \\ & F, & Cl, & Br, & J, \\ Li, & Na, & K, & Rb, & Cs. \end{array}\right\}+$$

Vielleicht gilt das gleiche auch für die Familien

$$\begin{array}{llllll} Be, & Mg, & Ca, & Sr, & Ba, & \\ B, & Al, & Sc, & Y, & La, & Yb, \\ C, & Si, & Ti, & Zr, & Ce, & Th; \end{array}$$

doch fand Bunsen*) *Sr* negativ gegen *Ca;* und bis jetzt ist wenigstens nicht nachgewiesen, dass *Si* positiv gegen *C* sei.

Ganz entschieden umgekehrt aber verhalten sich die Familien der mehr oder weniger dehnbaren Schwermetalle:

$$+\left\{\begin{array}{lll} Fe, & Ru, & Os, \\ Co, & Rh, & Jr, \\ Ni, & Pd, & Pt, \\ Cu, & Ag, & Au, \\ Zn, & Cd, & Hg. \end{array}\right\}-$$

Wahrscheinlich ebenso

$$Ga,\ Jn,\ Tl.$$

Dagegen ist *Sn* gegen *Pb* negativ gefunden worden.

Ueber

$$\begin{array}{llll} V, & Nb, & Ta, & \\ Cr, & Mo, & W, & Ur \end{array}$$

lassen sich nur Vermuthungen aufstellen.

Uebrigens zeigen die vorhandenen Regelmässigkeiten, dass es wohl der Mühe werth wäre, nach einer einheitlichen Methode an ganz reinen Materialien das Verhalten der einzelnen Familien einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Eine solche Untersuchung würde voraussichtlich mehr Aufklärung bringen, als viele der bisherigen, vom Standpunkte des Chemikers planlos erscheinende, mit beliebig herausgegriffenen und nicht einmal reinen Materialien angestellte Versuche.

§ 276.

Die Ursache der Elektricitätserregung durch Contact liegt in letzter Linie ohne Zweifel in der verschiedenen stofflichen Natur der sich berührenden Körper. So lange wir aber nicht wissen, was eigentlich die Elektricität ist, dürfen wir auch nicht hoffen, ihre Entstehung durch den Contact völlig ergründen zu können. Man hat früher angenommen, die Vertheilung geschehe durch die

*) Lieb. Ann. 1855, **94**, 110.

verschieden starke Anziehung, welche die ponderabelen Massen auf das, was wir Elektricität nennen, ausüben; in der Art, dass der eine Stoff einen Ueberschuss positiver Elektricität festhalte, obschon diese durch den dadurch den anderen mitgetheilten Ueberschuss an negativer angezogen werde und umgekehrt, und dass Gleichgewicht eintrete, wenn beide Anziehungen genau gleich stark seien.

Wenn auch heute das Vorhandensein einer solchen Anziehung zwischen Stoff und Elektricität nicht geradezu geleugnet wird, obschon man sich von dem Wesen einer solchen zwischen einer Materie und einer Bewegungsform wirksamen Kraft schwer eine bestimmte Vorstellung bilden kann, so ist doch jetzt ausgemacht, dass an dieser Vertheilung der Elektricität, ihrem Uebergange aus einem Stoffe in den anderen, die in den Körpern vorhandene Wärmebewegung einen wesentlichen und unentbehrlichen Antheil nimmt, in der Weise, dass nicht nur die Contactelektricität mit der Temperatur sehr stark veränderlich ist, sondern auch die Bewegung der Elektricität durch die Grenzfläche in der einen Richtung mit einem Verbrauche, in der entgegengesetzten mit einer Erzeugung von Wärme verbunden ist. Diese von Peltier entdeckte Erscheinung ist allerdings nur zu beobachten, wenn man einige, wenn auch nur kurze Zeit hindurch Elektricität durch die Grenzfläche strömen lässt; es ist aber wohl unzweifelhaft, dass sie auch bei der momentanen durch den Contact bewirkten Vertheilung der Elektricitäten stattfindet. Demnach dürfen wir annehmen, dass bei der Berührung heterogener Stoffe ein Theil der an der Grenzfläche stattfindenden Molekularbewegungen in elektrische Bewegung umgesetzt werde. Es scheint darnach fraglich, ob es nöthig ist, überhaupt eine Anziehung zwischen Materie und der Bewegungsform, welche wir als elektrischen Zustand bezeichnen, anzunehmen, und ob man nicht vielleicht mit der Annahme ausreicht, dass die verschiedenartigen Molekularbewegungen heterogener Stoffe sich bei der Berührung gegenseitig stören und dadurch den Zustand erzeugen, welchen wir als Vertheilung der Elektricitäten bezeichnen.

§ 277.

Der Contact heterogener Substanzen kann selbstverständlich nur einen Zustand ruhenden Gleichgewichtes und keine fortdauernde Bewegung der Elektricität erzeugen. Er müsste sonst eine unerschöpfliche Quelle von Energie darstellen, welche ein Perpetuum mobile möglich machte. Wird aber das Gleichgewicht gestört, so sucht es sich wieder herzustellen; die Elektricität bewegt sich daher,

so lange die Störung währt. Wird diese dauernd unterhalten, so dauert auch die Bewegung der Elektricität als elektrischer Strom fort. Dazu aber ist ein fortwährender Aufwand von Energie erforderlich, durch welchen die Elektricität entgegen den den Gleichgewichtszustand erstrebenden Kräften bewegt wird.

Vorbedingung für die Entstehung eines solchen Stromes ist das Vorhandensein einer in sich zurücklaufenden, also ringförmigen, aus leitenden Stoffen zusammengesetzten Strombahn; aber diese an sich erzeugt noch keinen Strom. Besteht sie nur aus solchen Leitern, welche dem Gesetze der Spannungsreihe folgen, und haben diese alle die gleiche Temperatur, so entsteht bekanntlich kein Strom, sondern ein Ruhezustand, in welchem an jedem Orte die auf ein beliebiges elektrisches Theilchen wirkenden Kräfte sich das Gleichgewicht halten, so dass die Elektricität überall in Ruhe bleibt. Mathematisch wird dieser Zustand bekanntlich so definirt, dass das Potential oder die Spannung der Elektricität, d. i. diejenige Grösse, deren Differentialquotienten die auf ein am betreffenden Orte befindliches elektrisches Theilchen wirkenden Kräfte darstellen, im Inneren jedes einzelnen der mit einander verbundenen Leiter einen überall gleichen Werth hat, und dass die Differenz der Potentialwerthe zweier verschiedener, sich mittelbar oder unmittelbar berührender Leiter für dieselben Stoffe stets die gleiche ist.

Dieser Gleichgewichtszustand kann besonders auf zwei Arten dauernd gestört werden: durch Erwärmung oder Abkühlung einer der Berührungsflächen oder durch Einschaltung eines Leiters zweiter Klasse in den Kreis, d. i. eines Stoffes, welcher die Elektricität leitet, indem er selbst zersetzt wird. Im ersten Falle entsteht ein Seebeck'scher oder Thermostrom, im zweiten ein Galvani'scher Strom.

Vom Gesichtspunkte der reinen Contacttheorie aus entsteht der Thermostrom dadurch, dass die Potentialwerthe verschiedener Stoffe, also auch die innerhalb ihrer Masse auf ein elektrisches Theilchen wirkenden Kräfte, mit der Temperatur in verschiedener Weise veränderlich sind, daher die Differenzen dieser Potentialwerthe an den Berührungsstellen ebenfalls sich ändern. Betrachten wir, der Einfachheit wegen, einen aus nur zwei Metallen zusammengelötheten Ring, so ist nur so lange Gleichgewicht möglich, als beide Löthstellen gleiche Temperatur haben und daher eine und dieselbe Spannungsdifferenz zu erzeugen streben. Aendert sich die Temperatur der einen, so entsteht an ihr eine andere Vertheilung, welche sich über die ganzen Metalle bis an die andere Löthstelle

verbreitet, hier aber, weil sie nicht dem Gleichgewichtszustande entspricht, den über diesen hinausgehenden Theil der einen oder der anderen Electricität über die Grenze treten lässt, so dass keiner der von beiden Löthstellen erstrebten Gleichgewichtszustände bestehen kann. Ein solcher Ring ist einem durch zwei Wehre von verschiedener Höhe in zwei Theile getheilten Wassergraben zu vergleichen. Mag man über das höhere Wehr noch so viel Wasser hinüberpumpen, so wird dasselbe stets über das niedere zurückfliessen und niemals Ruhe eintreten. Wie aber zur Unterhaltung dieser Bewegung des Wassers fortwährend die Arbeit der Pumpe aufzuwenden ist, so auch für die der Elektricität. Die zur Unterhaltung dieser Bewegung erforderliche Energie wird von der der wärmeren Löthstelle zugeführten Wärme geliefert, diese Löthstelle durch den Strom somit abgekühlt, die andere erwärmt, also schliesslich das Gleichgewicht hergestellt. Soll der Strom dauernd unterhalten werden, so ist der einen Contactstelle fortwährend Wärme zuzuführen, der anderen zu entziehen.

Man könnte nun versucht sein zu glauben, in diesen lediglich durch Contact und Wärme erzeugten Strömen werde sich die Abhängigkeit der die Elektricität bewegenden Kräfte von der stofflichen Natur besonders deutlich zeigen. Das ist nun in gewissem Grade allerdings der Fall; aber diese Abhängigkeit hat sich bisher nicht unter allgemeine Gesichtspunkte und besonders nicht mit der chemischen Natur der Stoffe in Zusammenhang bringen lassen. Substanzen, welche sich sowohl in der gewöhnlichen Spannungsreihe, sowie in ihrem chemischen Verhalten besonders nahe stehen, finden sich unter den Combinationen, welche die stärksten Ströme liefern. Bezeichnet man, wie es gebräuchlich ist, denjenigen Stoff als negativ, welcher an der wärmeren Löthstelle dem anderen positive Elektricität mittheilt, und ordnet dann sämmtliche Stoffe in eine vom negativsten zum positivsten fortlaufende Reihe, so erhält man die von der gewöhnlichen sehr verschiedene sogenannte thermoelektrische Spannungsreihe, in welcher z. B. Wismuth am äussersten negativen, das ihm nahe verwandte Antimon am äussersten positiven Ende steht; ebenso Kobalt und Nickel am negativen, Eisen am positiven u. dgl. m. Freilich haben die Versuche ergeben, dass die geringsten Verunreinigungen, sowie Structurverschiedenheiten der Metalle ihre Stellung sehr erheblich zu verändern vermögen*); aber wenn auch manche der beobachteten

*) S. z. B. Wiedemann, Galvanismus, 1, 2. Aufl., 804 ff.

auffallenden Beziehungen auf Verunreinigungen u. s. w. zurückzuführen sein mögen, so wird dies doch schwerlich von allen gelten. Vielleicht rührt der Mangel an deutlichen Beziehungen zwischen der chemischen Natur der Körper und der Stärke ihrer Thermoströme hauptsächlich daher, dass letztere nicht von der absoluten Grösse der Potentiale der in verschiedenen Materien auf die Elektricität wirkenden Kräfte, sondern nur von der Grösse der Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur abhängt, welche mit der chemischen Natur in keiner leicht ersichtlichen Beziehung zu stehen braucht. Vielleicht aber verdient eine andere Vorstellung von der Erzeugung der Thermoströme den Vorzug, etwa die von F. Kohlrausch*), nach welcher nicht eigentlich der Contact sie erzeugt, sondern jede Bewegung der Wärme sich zu einem bestimmten Theile in eine Bewegung der Elektricität umsetzt und umgekehrt, und die elektromotorische Kraft einer Thermokette wesentlich vom Leitungswiderstande beider Leiter abhängt. Welche theoretische Vorstellung man sich aber auch von der Ursache der Thermoströme bilden möge, immer ist die Störung des Gleichgewichtes der Temperatur die Ursache, dass auch das der Elektricität gestört wird. Da beide von der stofflichen Natur abhängen, muss es künftig auch gelingen, die Art dieser Abhängigkeit genauer zu erkennen.

§ 278.

In einem sehr nahen Zusammenhange mit der stofflichen Natur steht dagegen die andere Art der Störung des elektrischen Gleichgewichtes, welche durch Einschaltung eines sogenannten Leiters zweiter Klasse hervorgebracht wird. Die als Leiter dieser Art bezeichneten Stoffe sind sämmtlich zusammengesetzt, also auch zerlegbar; meist tropfbar flüssig, einige jedoch auch halbflüssig oder fest, jedoch nicht so starr, dass nicht eine gewisse Beweglichkeit der Theilchen vorhanden wäre. Sie sind dadurch charakterisirt, dass sie strömende Elektricität nur unter Zersetzung leiten, und zwar um so besser, je höher die Temperatur ist**), während die Leitungsfähigkeit der ohne Zersetzung leitenden Leiter erster Klasse mit steigender Temperatur ab-

*) Pogg. Ann. 1875, **156**, 601. Vergl. auch R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., **2**, 1879, Abschnitt VII: Die thermo-elektrischen Ströme, besonders S. 177 ff. u. S. 337.

) Ohm, Pogg. Ann. 1844, **63, 403.

nimmt*). Wegen ihrer Zersetzbarkeit werden sie Elektrolyte, d. i. durch Elektricität zerlegbare Stoffe genannt.

Berührt ein Elektrolyt ein Metall oder einen anderen Leiter erster Klasse, so findet eine elektrische Vertheilung statt, mag das Metall vom Elektrolyten angegriffen werden oder nicht, also sowohl bei edlen als unedlen Metallen. In den meisten, jedoch nicht allen Fällen wird das Metall dabei negativ und zwar um so mehr, je stärker es im Contacte mit anderen Metallen positiv ist, so dass in der Regel ein Metall um so stärker negativ und um so weniger positiv wird, je näher es dem positiven Ende der Spannungsreihe steht. So wird z. B. mit Wasser Zink stärker negativ als Kupfer; mit verdünnten Säuren Zink, Eisen, Kupfer negativ, Gold und Platin dagegen positiv elektrisch. Diese eigenthümliche Umkehrung des Verhaltens ist noch nicht völlig erklärt. Doch steht es ausser Zweifel, dass die Metalle und besonders die an sich stark positiven den negativen Bestandtheil des Elektrolyten, *O*, *Cl* etc. anziehen. Die Folge dieser Anziehung kann sein, dass die das Metall berührenden Theile des Elektrolyten zersetzt oder nur so gerichtet werden, dass sie ihren negativen Bestandtheil dem Metalle zu-, den positiven dagegen abwenden. Wahrscheinlich entsteht dadurch ein ähnlicher Zustand wie in einer Leydener Flasche oder auf einer Franklin'schen Tafel, indem an der Berührungsfläche eine Schicht negativer Elektricität im Elektrolyten einer positiven im Metalle gegenübersteht, die in Folge dieser Vertheilung gleichzeitig erregten entsprechenden Quantitäten entgegengesetzter Elektricitäten aber sich über beide Körper, die negative über das Metall, die positive über die Flüssigkeit verbreiten, wie nebenstehendes Schema andeutet. Taucht man zwei Metalle in dieselbe Flüssigkeit, so wird zunächst jedes in der ihm eigenthümlichen Art erregt, ausserdem aber verbreitet sich über jedes auch noch die durch das andere in der Flüssigkeit erregte Elektricität, so dass sein schliesslicher Zustand durch die Summe beider dargestellt wird. Taucht man z. B. Zink und Kupfer jedes für sich in Wasser oder in verdünnte Schwefelsäure, so wird jedes durch diese negativ, und zwar das Zink stärker als das Kupfer, der Elektrolyt in entsprechender Weise positiv. Senkt man aber beide neben einander in dieselbe Flüssigkeit, so verbreitet sich die vom Zink aus erregte positive Elektricität der



*) Faraday, Phil. Trans. f. 1821, p. 431; Gilb. Ann. 1822, **71**, 241.

letzteren auch über das Kupfer, gleicht sich z. Th. mit dessen negativer Ladung aus, so dass noch ein positiver Ueberschuss bleibt, und ebenso vermindert die vom Kupfer aus in der Flüssigkeit erregte positive Ladung, auf das Zink übertretend, die negative desselben, ohne sie ganz aufzuheben. Wird nun das so positiv gewordene Kupfer mit dem negativ geladenen Zink in Berührung gebracht, so kann zunächst kein Gleichgewicht bestehen, weil der Contact der Metalle umgekehrt das Zink positiv und das Kupfer negativ zu machen strebt, die Berührung mit der Flüssigkeit aber den entgegengesetzten Zustand erzeugt.

Es entsteht daher ein elektrischer Strom, in welchem die positive Elektricität vom Kupfer durch den metallischen Contact zum Zink und von diesem durch den Elektrolyten zum Kupfer zurückgeht. Eine solche stromerzeugende Combination von Stoffen wird bekanntlich ein galvanisches Element genannt.

§ 279.

Der durch ein solches Element erzeugte Strom unterscheidet sich von einem in einer nur aus Leitern erster Klasse zusammengesetzten Bahn verlaufenden, z. B. einem Thermo- oder einem inducirten Strome, wesentlich dadurch, dass mit den aus dem Elektrolyten auf die Metalle übergehenden Elektricitäten sich zugleich Bestandtheile des Elektrolyten abscheiden. Bekanntlich werden diese Theile „Jonten" (oder auch „Jonen")*) genannt und zwar der der positiven Elektricität entgegen, also stromaufwärts gehende „Anion", der abwärts gehende „Kation". Entsprechend wird der Leiter erster Klasse, aus welchem die positive Elektricität in den Elektrolyten eintritt, die „Anode" und der, durch welchen sie austritt, die „Kathode", beide zusammen die Elektroden genannt. Das Anion ist beim Contact stets negativ gegen das Kation; wir können also auch sagen, mit der positiven Elektricität gehe ein positives Jon stromabwärts, mit der negativen ein negatives in entgegengesetzter Richtung. Die Ausscheidung der Jonten an den Elektroden erzeugt, da sie der Spannungsreihe sich einfügen, einen dem ursprünglichen entgegengesetzten, den sogenannten

---

*) Bekanntlich hat Faraday das griechische Particip *ἰὼν* oder vielmehr *ἰὸν* in der Form the Jon, Mehrzahl the Jons, benutzt. Wäre der Ausdruck zuerst in die deutsche Terminologie eingeführt worden, so würde man die Form „der oder das Jont" und „die Jonten" gewählt haben, wie man z. B. der *Horizont*, der Archont, und nicht der Horizon u. s. w. sagt.

Polarisationsstrom, welcher den ursprünglichen Strom schwächt und ihn schliesslich ganz aufhebt, so dass jetzt ein Zustand ruhenden Gleichgewichtes eintritt. Es unterscheidet sich demnach die einen oder mehre Elektrolyten einschliessende Combination von Stoffen von einer aus lauter Leitern erster Klasse zusammengesetzten nicht etwa dadurch, dass in ihr kein Gleichgewicht möglich wäre, sondern nur dadurch, dass dieses erst eintritt in Folge der Ausscheidung der Jonten an den Elektroden. Nur wenn diese, als Polarisation der Elektroden bezeichnete, Ausscheidung zerstört oder verhindert wird, kommt kein Gleichgewicht zu Stande, sondern die Elektricität kreiset fortwährend, und stets neue Quantitäten der Jonten bewegen sich zu den Elektroden. Zur Verhinderung der Polarisation hat man besonders zwei Arten von Mitteln, die gewöhnlich beide gleichzeitig zur Anwendung gebracht werden: an der Kathode verhindert man sie dadurch, dass man diese aus demselben Stoffe bildet, welcher als Kation an ihr abgeschieden wird, so dass durch diese Abscheidung kein neuer Stoff hinzutritt, an der Anode dadurch, dass man entweder diese selbst oder den sie umgebenden Theil des Elektrolyten aus einem Stoffe herstellt, welcher sich mit dem Anion verbindet und es dadurch unschädlich macht. So entstehen die sogenannten constanten galvanischen Elemente, deren Strom so lange anhält, als das vorhandene Material zur Verhinderung der Polarisation, d. i. des Gleichgewichtes, ausreicht.

§ 280.

Da der Bewegung der Elektricität und der Jonten sich Widerstände, Reibung u. dgl. entgegenstellen, so erfordert die dauernde Erhaltung derselben einen Aufwand von Energie zur Ueberwindung dieser Widerstände. Diese Energie wird durch die im Elektrolyten stattfindenden, die Polarisation zerstörenden oder verhindernden chemischen Umsetzungen geliefert, gewöhnlich durch die an der Anode vor sich gehenden, die in der Regel Oxydationsprocesse oder deren Analoga sind. Statt der Wärme, welche diese Vorgänge sonst erzeugen, liefern sie hier die zur Fortbewegung der Elektricität und der Jonten erforderliche Arbeit. Diese besteht zunächst darin, dass stets neue Quantitäten des Elektrolyten zerlegt und seine Theile zu den Elektroden geführt werden, dann aber auch in der Fortbewegung der Elektricität durch den ganzen Stromkreis, also sowohl durch den Elektrolyten wie durch den metallischen Theil der Bahn. Dieser auf die Fortbewegung der Elektricität verwandte Theil der Arbeit kommt, falls der Strom

nicht noch andere Arbeit leistet, d. h. nach aussen überträgt, in der ganzen Strombahn als Wärme wieder zum Vorschein. Der auf die Abscheidung der Jonten verwandte Theil kann nur durch Wiedervereinigung derselben zurückgewonnen werden*).

Wir können demnach sagen, dass der Strom eines galvanischen Elementes durch die in demselben vor sich gehenden chemischen Umsetzungsn unterhalten wird; nicht berechtigt war dagegen die früher von manchen bedeutenden Physikern vertretene Ansicht, dass der Strom durch diese Umsetzungen ursprünglich erzeugt werde. Der die Polarisation aufhebende chemische Umsatz in der Zelle eines galvanischen Elementes wirkt ebenso wie die der Löthstelle einer Thermokette zugeführte Wärme: er zerstört das Gleichgewicht der Elektricitäten.

§ 281.

Die Intensität des Stromes, d. h. die in der Zeiteinheit durch einen beliebigen Querschnitt der geschlossenen Strombahn hindurchgehende Elektricitätsmenge hängt bekanntlich von den Dimensionen und der stofflichen Natur der den Kreis bildenden Leiter ab. Sie ist nach dem Ohm'schen Gesetze einer experimentell bestimmbaren Grösse, welche wir als den Leitungswiderstand bezeichnen, umgekehrt proportional. Dieser Widerstand W seinerseits ist umgekehrt proportional einer von der stofflichen Natur des Leiters abhängenden Constante, der Leitungsfähigkeit L, und dem Querschnitte q der Bahn und geradezu proportional der Länge l derselben, also

$$W = \frac{l}{L q},$$

oder, wenn die Bahn sich aus verschiedenen Leitern zusammensetzt,

$$W = \frac{l_1}{L_1 q_1} + \frac{l_2}{L_2 q_2} + \frac{l_3}{L_3 q_3} + \cdots$$

Bei gleichem Widerstande zeigt sich aber die Stromintensität verschiedener Combinationen nicht etwa gleich, sondern sehr verschieden, je nach der Natur der in Contact gebrachten Substanzen, wesshalb wir berechtigt und genöthigt sind, jeder solchen Combination eine bestimmte „elektromotorische Kraft“ beizulegen. Diese lässt sich zwar unmittelbar durch die elektrische Spannungs-

---

*) Den experimentellen Nachweis der Richtigkeit dieser Sätze hat Julius Thomsen geliefert. S. Wied. Ann. 1880, **11**, 246; Journ. f. pr. Chem. N. F. 1880, **21**, 73.

differenz der freien Enden der geöffneten Strombahn messen, wird aber in der Regel aus zwei anderen experimentell messbaren Grössen, der Intensität und dem Widerstande berechnet, denen beiden sie proportional zu setzen ist, also

$$E = J \cdot W .$$

Diese Gleichung wird gewöhnlich in der Form

$$J = \frac{E}{W}$$

geschrieben oder allgemeiner:

$$J = \frac{\Sigma E}{\Sigma W},$$

wo die Summenzeichen Σ andeuten, dass sämmtliche im Kreise vorhandenen elektromotorischen Kräfte und ebenso sämmtliche Widerstände addirt werden sollen.

Es geht aus diesen Gesetzen hervor, dass die Intensität des Stromes in zweierlei Art vom Stoffe abhängt, indem die Natur desselben sowohl die elektromotorische Kraft wie die Leitungsfähigkeit bestimmt. Beide Einflüsse des Stoffes lassen sich aber von einander getrennt bestimmen, da der Leitungswiderstand von den Dimensionen der Körper abhängt, die elektromotorische Kraft aber nicht. So einfach diese Verhältnisse sind, so ist doch durch Nichtbeachtung derselben früher nicht selten Verwirrung in die Betrachtungen über die Abhängigkeit der Stromintensität von der chemischen Natur und der Affinität der Stoffe gebracht worden.

Wie die Leitungsfähigkeit der Elemente von ihrem Atomgewichte abhängt, ist oben § 74 erörtert worden; die Leitungsfähigkeit der Verbindungen wird unten noch zur Sprache kommen.

§ 282.

Die elektromotorische Kraft einer Combination von Leitern erster und zweiter Klasse ist keine ganz einfache Grösse. Da der Strom durch das Zusammenwirken der auf die Erzeugung des Gleichgewichtes, d. i. der Polarisation, und der auf deren Zerstörung gerichteten Kräfte entsteht, so folgt, dass die elektromotorische Kraft mit beiden veränderlich ist. Es hat nun der Vorgang, welcher die Polarisation erzeugt oder doch zu erzeugen strebt, d. i. die Zerlegung des Elektrolyten, das eigenthümliche, dass die durch letzteren hindurch gehende Elektricität den an den Elektroden ausgeschiedenen Quantitäten der Bestandtheile desselben, der Jonten, proportional ist. Jedes Atom eines Elementes, das an der Elektrode

abgeschieden wird, bringt derselben eine bestimmte Quantität Elektricität, und zwar der Anode negative, der Kathode positive, welche nur von seinem chemischen Werthe und sonst nicht weiter von seiner Natur abhängt; und dasselbe gilt auch von zusammengesetzten als Jonten auftretenden Atomgruppen oder Radicalen. Ein einwerthiges Atom oder Radical bringt stets und unter allen Umständen eine und dieselbe Menge Elektricität mit sich, sei seine Natur und seien die Umstände seiner elektrolytischen Abscheidung, welche sie wollen; ein zweiwerthiges bringt die doppelte, ein dreiwerthiges die dreifache Quantität u. s. w.

Wird nun der Versuch so eingerichtet, dass die Polarisation sogleich wieder zerstört, die ausgeschiedenen Jonten also durch chemische Einwirkung gleich wieder hinweg genommen werden, so sind hiezu wieder den abgeschiedenen Jonten aequivalente Quantitäten geeigneter Stoffe erforderlich. In einem aus amalgamirtem Zink, Platin und verdünnter Schwefelsäure gebildeten Elemente z. B. wird am Platin H_2 abgeschieden und zugleich eine bestimmte Menge positiver Elektricität abgegeben, während der Rest SO_4 der Säure am Zinke erscheint und dort O abgiebt zugleich mit einer aequivalenten Menge negativer Elektricität. Blieben diese Jonten an den Elektroden, so würde die Polarisation und damit schliesslich Gleichgewicht eintreten. Es oxydirt aber der O das Zink und das Oxyd löst sich zu Sulfat oder, was auf dasselbe hinauskommt, SO_4 verbindet sich mit Zn zu $ZnSO_4$ und, wenn man das Platin mit Salpetersäure umgiebt, so oxydirt diese den H_2 zu H_2O. Wir haben also, während eine ganz bestimmte Quantität $+ E$ aus dem Elektrolyten zum Zn und die aequivalente Menge $- E$ zum Pt geht, die aequivalenten Zersetzungen:

$$H_2SO_4 = H_2 + SO_4$$
$$SO_4 + Zn = ZnSO_4$$
$$H_2 + O = H_2O\ ,$$

und ebenso im Daniell'schen Elemente:

$$H_2SO_4 = H_2 + SO_4$$
$$SO_4 + Zn = ZnSO_4$$
$$H_2 + CuSO_4 = H_2SO_4 + Cu\ ,$$

wo man statt der ersten und dritten Gleichung auch die eine:

$$CuSO_4 = SO_4 + Cu$$

setzen kann.

Der Uebertritt der Elektricitäten von einer Elektrode zur and[illegible]so an die Ausscheidung der Jonten gebunden, in der

Weise, dass jedes Aequivalent derselben stets und unter allen Umständen dieselbe Quantität von Elektricität überträgt.

Vorausgesetzt, dass im Elektrolyten keine Nebenwirkungen, d. h. keine anderen chemischen Umsetzungen stattfinden als die zur Unterhaltung des Stromes dienenden, besteht also eine vollständige Aequivalenz zwischen diesen Umsetzungen und dem Uebertritte der Elektricitäten von einem Metalle zum anderen, also der kreisenden Elektricität überhaupt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Elektricität nach stöchiometrischem Maasse zu messen und z. B. diejenige Quantität zur Einheit zu nehmen, welche von einem einwerthigen Atome übertragen wird; oder statt derselben auch wohl, den alten Berzelius'schen Aequivalenten entsprechend, die doppelte Menge, also die mit einem Doppelatome Wasserstoff, einem Sauerstoffatome oder einem zweiwerthigen anderen Atome übergehende. Letztere Einheit ist darum in manchen Fällen praktischer, weil viele Jonten zweiwerthig sind, und die Rechnung mit halben Atomen unbequem ist.

Wenn demnach die Quantität der kreisenden Elektricität nur von der Anzahl der umgesetzten Aequivalente des Elektrolyten und nicht von deren Qualität abhängt, so zeigt sich der Einfluss der stofflichen Natur aller die Strombahn bildenden Körper auf die elektromotorische Kraft der Combination in der Geschwindigkeit, mit welcher die Bewegung geschieht. Da diese auch von dem Widerstande abhängt, welcher sich der Bewegung der Elektricität sowohl wie der Jonten entgegenstellt, so muss dieser, wie in § 281 bereits gesagt wurde, experimentell bestimmt und eliminirt werden. Das Produkt des Widerstandes und der Stromintensität giebt die elektromotorische, d. i. die auf die Elektricität und die Jonten wirkende beschleunigende Kraft.

§ 283.

Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Combination aus Leitern beider Klassen ist um so grösser, je stärker die die Vertheilung erzeugenden Kräfte sind, und je rascher der von diesen erstrebte Zustand der Polarisation zerstört wird. Sie ist also um so grösser, je weiter der Abstand ist, welcher die sich berührenden Leiter erster Klasse in der Spannungsreihe trennt, und je kräftiger die chemischen Wirkungen der Leiter zweiter Klasse sind.

Da der für die Fortbewegung der Elektricität und der Jonten erforderliche Aufwand an Arbeit durch die im Elektrolyten stattfindenden chemischen Processe geliefert werden muss, so erscheint

die Folgerung zulässig, dass unter sonst gleichen Umständen um so mehr Elektricität bewegt werden wird, je mehr Arbeit jene Processe zu leisten oder, je mehr Wärme sie zu erzeugen vermögen. Es hat nun Joule*) in der That experimentell gezeigt, dass der in der Zelle eines galvanischen Elementes stattfindende chemische Vorgang dort weniger Wärme entwickelt, als er für sich zu entwickeln vermag; und zwar um genau soviel weniger, als der zur Bewegung der Elektricität durch die metallischen Leiter aufzuwendenden Arbeit aequivalent ist. Dieser nicht in der Zelle entwickelte Theil kommt, indem er den Leitungswiderstand der metallischen Strombahn überwindet, in dieser als Wärme wieder zum Vorschein.

Unter der, nicht immer erfüllten, Voraussetzung, dass der Widerstand der Zelle gegen den der metallischen Leiter sehr klein sei, leitete William Thomsen**) theoretisch den Satz ab, dass „die Intensität eines elektrochemischen Apparates, in absolutem Maasse gemessen, dem mechanischen Aequivalente desjenigen chemischen Umsatzes gleich sei, welcher in einem Strome von der Stärke 1 in der Zeiteinheit stattfindet". J. C. Maxwell***) drückte diesen Satz so aus, dass „die elektromotorische Kraft eines elektrochemischen Apparates in absolutem Maasse gleich der chemischen Wirkung auf ein elektrolytisches Aequivalent" sei, und dass man daher aus der Wärmetönung, welche der bei der Ueberführung eines elektrochemischen Aequivalentes stattfindende Umsatz hervorzubringen vermag, die elektromotorische Kraft der betreffenden Combination und umgekehrt jene aus dieser, ohne weiteres berechnen könne. Diese theoretische Folgerung fand Julius Thomsen†) durch seine thermochemischen Beobachtungen für verschiedene galvanische Elemente bestätigt. So ist z. B. für das Daniell'sche Element, in welchem Kupfervitriol zersetzt und Zinkvitriol gebildet wird, die Summe der Wärmetönungen für ein Doppelaequivalent nach Thomsen††):

---

*) Phil. Mag. [3] 1841, **19**, 260.

) On the mechanical theory of electrolysis; by Prof. William Thomson. Phil. Mag. [2] 1851, **2, 429.

***) A Treatise on Electricity and Magnetism. 1873, **1**, 316.

†) Journ. f. prakt. Chem. [2] 1880, **21**, 73.

††) Die von Thomsen benutzten obigen Gleichungen geben den Vorgang nicht genau wieder, weil O sich nicht von SO_3 trennt; da aber die W. T. (O, SO_3Aq) in beiden von einander abzuziehenden Grössen steckt, so ist das Ergebniss gleichwohl richtig.

$(Zn, O, SO_3Aq) - (Cu, O, SO_3Aq) = 106090 - 55960 = 50130^c$.

Ersetzt man das Kupfermetall und dessen Salz durch Kadmium, so hat man dagegen

$(Zn, O, SO_3Aq) - (Cd, O, SO_3Aq) = 106090 - 89500 = 16590^c$.

Es ist aber

$$50130 : 16590 = 1 : 0{,}33 \ ,$$

und in demselben Verhältnisse stehen auch die elektromotorischen Kräfte beider Combinationen zu einander*). Ebenso bestätigen die Beobachtungen die theoretische Folgerung auch für eine Reihe anderer galvanischer Elemente.

Indessen folgt aus den bei der Herleitung des Satzes gemachten Voraussetzungen, dass derselbe nicht allgemein zutreffen kann; und W. Thomson selbst hat in einer nachträglich beigefügten Anmerkung**), in allerdings etwas schwer verständlicher Form, schon angegeben, dass nach Versuchen von Joule die Natur der mit dem Elektrolyten in Berührung befindlichen Metalle die Geltung seines Satzes einschränke. Auch W. E. Ayrton und J. Perry***) haben die Abweichung der Beobachtungen von dem Satze gezeigt, daraus aber, soviel ich verstehe, nicht auf dessen Unhaltbarkeit geschlossen.

Kürzlich hat aber Helmholtz†) aus den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie theoretisch den Nachweis hergeleitet, dass der Satz W. Thomson's gar nicht richtig sein kann, weil von der durch den chemischen Umsatz erzeugten Energie nur ein von ihm als „freie Energie“ bezeichneter Bruchtheil zur Unterhaltung des Stromes verwendbar ist. Zugleich wies er darauf hin, dass es galvanische Elemente von nicht unerheblicher elektromotorischer Kraft giebt, in welchen die Summe aller Wärmetönungen gleichwohl Null oder gar negativ ist.

Gleich darauf hat auch F. Braun, der schon vorher††) den Thomson'schen Satz angezweifelt hatte, durch eine ausführliche Experimentaluntersuchung†††) dargethan, dass die Bestätigung des

---

*) S. J. Regnauld's Bestimmungen, Wiedemann, a. a. O. S. 386.

**) a. a. O. p. 432—433, Note.

***) Phil. Mag. [5] 1881, **11**, 43.

†) Die Thermodynamik chemischer Vorgänge; Berl. Akad. Ber. v. 2. Febr. 1882; Math. u. Nat. Mittheil. a. d. Sitz.-Ber. 1882, S. 7; im Auszuge: Chem. Centr. 1882, S. 700 u. 778.

††) Wied. Ann. 1877, **5**, 182.

†††) Daselbst 1882, **16**, 561, **17**, 593.

Satzes durch J. Thomsen's Bestimmungen eine nur scheinbare ist, welche dadurch hervorgebracht wurde, dass zufällig in den untersuchten Elementen, besonders dem Daniell'schen, die Differenz der „freien" Energien oder „Arbeitsfähigkeiten" der im Elemente stattfindenden Umsetzungen der Differenz der gesammten Wärmetönungen derselben nahezu gleich ist, während für andere galvanische Combinationen diese Differenzen sehr verschieden sind, die elektromotorische Kraft derselben demnach bald grösser, bald kleiner ist, als sie nach W. Thomson's Satze sein sollte.

Die Unrichtigkeit des letzteren ergiebt sich sehr einfach schon aus der längst bekannten Thatsache, dass es galvanische Combinationen giebt, deren elektromotorische Kräfte sehr verschieden sind, obschon in ihnen genau dieselben chemischen Umsetzungen stattfinden. So liefert z. B. jede Combination aus Zink, Schwefelsäure und einem beliebigen negativeren Metalle den Umsatz:

$$Zn + H_2SO_4 = Zn\,SO_4 + H_2 \ ,$$

für welchen Thomsen die Wärmetönung zu:

$$(Zn\ ,\ O\ ,\ SO_3Aq) - (H_2\ ,\ O) = 106090 - 68360 = 37730^c$$

und demnach die elektromotorische Kraft zu $0{,}75\ D$, d. i. drei Viertel von der des Daniell'schen Elementes berechnete. Diese ist aber je nach der Natur des zweiten Metalles sehr verschieden; nach Poggendorff's Bestimmungen z. B. für:

$$Zn \mid Sn = 0{,}41\ D \ , \quad Zn \mid Cu = 0{,}83\ D \ , \quad Zn \mid Pt = 1{,}43\ D .$$

Wird das Zink amalgamirt, so steigt sie in allen drei Combinationen um $0{,}12\ D$, ohne dass der Umsatz im Elektrolyten ein anderer würde.

Selbstverständlich ist in allen diesen Combinationen die mit jedem Aeq. Wasserstoff übergeführte Elektricitätsmenge die gleiche. Der Unterschied besteht nur darin, dass diese Ueberführung in der einen schneller geschieht als in der anderen. Machen wir die Leitungswiderstände aller gleich, so stehen die Stromintensitäten, d. i. die in der Zeiteinheit übergeführten Elektricitätsmengen im Verhältniss der elektromotorischen Kräfte, die zur Ueberführung gleicher Aequivalente erforderlichen Zeiten daher im umgekehrten Verhältnisse. Für die Combinationen

$$Zn\ ,\ H_2SO_4\ ,\ Sn \qquad Zn\ ,\ H_2SO_4\ ,\ Cu \qquad Zn\ ,\ H_2SO_4\ ,\ Pt$$

verhalten sich diese Zeiten daher wie die Zahlen

$$\frac{1}{0{,}41} = 2{,}44 : \frac{1}{0{,}83} = 1{,}20 : \frac{1}{1{,}43} = 0{,}70 \ .$$

Da das negative Metall an dem chemischen Umsatze gar keinen Antheil nimmt, so kann dieser Unterschied nur in der verschiedenen Stärke der beim Contacte des wechselnden Metalles mit dem Zinke und dem Elektrolyten entstehenden elektrischen Erregungen beruhen. Vom Standpunkte der rein chemischen Theorie des elektrischen Stromes, welche jede Annahme einer Contactelektricität verwirft, möchte er kaum zu erklären sein. Dieses Verhalten der Stoffe darf daher wohl als ein schwerwiegender Grund für die Annahme einer Contactelektricität und als ein Beweis der Richtigkeit der Lehre Volta's angesehen werden.

§ 284.

Wie der chemische Umsatz im Elektrolyten den elektrischen Strom durch Zerstörung der Polarisation unterhält, so bewirkt umgekehrt ein auf irgend eine beliebige Art erzeugter elektrischer Strom die Zersetzung eines in seine Bahn eingeschalteten Elektrolyten. Für diese als Elektrolyse bezeichnete Zerlegung gelten nun ganz dieselben Regeln wie für den mit chemischem Umsatz verbundenen Durchgang der Elektricität durch die Zelle eines galvanischen Elementes. Die strömende Elektricität durchsetzt den Elektrolyten nur, indem sie ihn in zwei Bestandtheile, die Jonten, zerlegt, mit denen zugleich sie an den Elektroden erscheint. Nach Faraday's Entdeckung bringt jedes Aequivalent jedes beliebigen Jonten stets und unter allen Umständen dieselbe Quantität Elektricität mit zur Elektrode, woraus folgt, dass wenn ein und derselbe Strom eine Reihe von Elektrolyten nacheinander durchströmt, die gleichzeitig zerlegten Quantitäten derselben einander völlig aequivalent sind. Man hat daher, wie schon in § 4 kurz erwähnt wurde, das Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse zur Bestimmung der Aequivalentgewichte*) der Elemente und Verbindungen benutzen können. Ueben die Jonten secundäre Wirkungen aus, indem sie sich mit dem Stoffe der Elektroden oder mit Bestandtheilen der diese umgebenden Flüssigkeit verbinden oder umsetzen, so sind natürlich die Produkte dieser Umsetzungen wieder den Quantitäten der Jonten und somit auch der übergeführten Elektricität aequivalent. Als Einheit gilt auch hier die von einem Atome Wasserstoff oder einem anderen einwerthigen Atome übergeführte Quantität.

---

*) nicht aber der Atomgewichte, wie man eine Zeit lang irrthümlich geglaubt hat.

Wie in chemischen Umsetzungen gewöhnlicher Art kann auch in der Elektrolyse ein Stoff verschiedene Aequivalentwerthe annehmen, besonders die Metalle. So sind z. B. Kupfer und Quecksilber in den Oxydulsalzen einwerthig, in den Oxydsalzen zweiwerthig; ihre Atome führen also im letzteren Falle doppelt so viel Elektricität über als im ersten. Es ist demnach das elektrolytische Aequivalent keine dem Atome unveränderlich zukommende Eigenschaft, sondern ein mit der Art der Verbindung wechselnder Zustand. Doch ist dieser Wechsel des Aequivalentes im ganzen nicht häufig zur Beobachtung gekommen.

§ 285.

Selbstverständlich sind alle Elektrolyte zusammengesetzte Körper; aber nicht jeder zusammengesetzte Stoff ist ein Elektrolyt; vielmehr unterscheiden wir dreierlei Arten von Verbindungen: 1) ohne Zersetzung „metallisch"*), d. h. nach Art der Metalle, leitende, also Leiter erster Klasse, 2) Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte, 3) Nichtleiter. Zu welcher dieser drei Klassen ein Stoff gehört, hängt von seiner chemischen Natur und Zusammensetzung, jedoch auch von seinem physikalischen, besonders dem Aggregatzustande ab, so dass ein und derselbe Stoff in verschiedenen Zuständen verschiedenen Klassen angehören kann.

Der Einfluss des physikalischen Zustandes zeigt sich bei manchen Elementen darin, dass von verschiedenen allotropen Modificationen die den Metallen ähnliche metallisch, die andere nicht leitet. So sind z. B. Diamant, farbloser Phosphor und amorphes Selen Isolatoren; Graphit dagegen, krystallisirter rother Phosphor und krystallinisches Selen**) sind Leiter erster Klasse. Zinnober, d. i. rothes HgS, ist ein Nichtleiter, das ihm isomere schwarze Schwefelquecksilber HgS dagegen ein ziemlich guter metallischer Leiter.

Sehr viele Stoffe, welche im starren Zustande nicht leiten, sind im geschmolzenen Elektrolyte; einige derselben, z. B. Schwefelsilber Ag_2S, Halbschwefelkupfer Cu_2S, Glas u. a. Verbindungen leiten unter Zersetzung schon im erweichten Zustande, bevor sie schmelzen.

---

*) Der Ausdruck „metallisch leitend" wurde von Hittorf eingeführt (Pogg. Ann. 1851, **84**, 1).

) Hittorf, Pogg. Ann. 1851, **84, 218 ff.

Es scheint, dass einige bei niederer Temperatur im starren Zustande metallisch leitende Verbindungen in höherer Temperatur Elektrolyte sind. Wenigstens hat Buff*) gefunden, dass manche metallisch leitende Oxyde und Sulfide, wie MnO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS_2, PbS, SnO_2, sich darin wie Elektrolyte verhalten, dass ihre Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur nicht ab-, sondern zunimmt (s. § 278). Möglicherweise gehören jedoch etliche dieser Stoffe in dieselbe Klasse wie Schwefelsilber Ag_2S, Fluorblei PbF_2 und Quecksilberjodid HgJ_2, welche Faraday für Leiter erster Klasse hielt, während Hittorf**) und Beetz***) später zeigten, dass sie Zerlegung erleiden, also Elektrolyte sind. Da indess nicht sicher erwiesen werden konnte, dass die Zerlegung der Stromintensität aequivalent sei, so bleibt die Frage, ob ein und derselbe Stoff gleichzeitig metallisch und elektrolytisch leiten könne, vorläufig noch offen. Indessen ist zu beachten, dass in vielen Fällen, für welche eine solche zweifache Leitung behauptet worden, der Nachweis geführt wurde, dass eine metallische Leitung neben der elektrolytischen nicht statthabe.

§ 286.

Von sehr grossem Einflusse auf das Verhalten der Stoffe ist ihre chemische Natur und Zusammensetzung.

Alle Verbindungen, deren Bestandtheile sämmtlich metallisch leiten, sind selbst wieder Leiter erster Klasse; so namentlich alle Legirungen, welche die eigentlichen Metalle unter sich†) oder mit den halbmetallischen Elementen††) bilden. Wie die *Bi*, *Sb* und *As* enthaltenden Legirungen sind auch die Phosphor- und Stickstoffmetalle, so weit sie untersucht wurden, Leiter erster Klasse†††); ebenso die Tellur- und Selenmetalle.

Andererseits sind Verbindungen, deren Elementarbestandtheile sämmtlich im isolirten Zustande nicht leiten, ebenfalls wieder Nichtleiter, z. B. Chlorjod, Bromjod, Chlorschwefel u. a.

---

*) Lieb. Ann. 1859, **110**, 288.
) Pogg. Ann. 1851, **84, 20 ff.
***) Pogg. Ann. 1854, **92**, 457 u. 461 ff.
†) E. Obach, Pogg. Ann. 1875, Erg. Bd. **7**, 280.
††) E. Elsässer, Wied. Ann. 1879, **8**, 455.
†††) z. B. Phosphormolybdän; Wöhler, Lieb. Ann. 1859, **109**, 374.

Verbindungen aus Leitern und Nichtleitern finden sich in allen drei Klassen. Doch ist unter den Leitern erster Klasse keine Verbindung der Familie VII B, d. i. der Elemente *F*, *Cl*, *Br*, *J*, bestimmt nachgewiesen. Es hat zwar Faraday von HgJ_2 und PbF_2 und Buff*) von $PbCl_2$ angegeben, dass sie ohne Zersetzung leiten; erstere zwei Verbindungen sind aber (s. § 285) als Elektrolyte erkannt worden, und von Chlorsilber, *AgCl*, Bromsilber, *AgBr*, und Jodsilber, *AgJ*, hat Kohlrausch**) gezeigt, dass auch im starren Zustande ihre Leitungsfähigkeit, wie die aller Elektrolyte, mit steigender Temperatur zunimmt. Oxyde und Sulfide kommen dagegen in allen drei Klassen vor.

Nur die Salzbilder *F*, *Cl*, *Br*, *J* und die beiden ersten Glieder der ihnen im natürlichen Systeme (s. § 61) benachbarten Familie, *O* und *S*, bilden elektrolysirbare Verbindungen***). Stoffe, welche keines dieser sechs Elemente enthalten, werden durch den Strom nicht zerlegt, sind vielmehr meistens, wenn nicht alle, Leiter erster Klasse.

Ob die Verbindungen, welche eines oder mehre jener sechs Elektrolyte bildenden Elemente mit anderen eingehen, Elektrolyte sind oder nicht, hängt von der Natur der sonst noch in ihnen enthaltenen Bestandtheile ab und zum Theil auch von der Anzahl der mit einander verbundenen Atome. Beide Einflüsse sind nicht immer scharf auseinander zu halten; und in Folge dessen ist der Einfluss der in der Verbindung enthaltenen Anzahl von Atomen früher überschätzt worden.

Als man noch keinen Unterschied zwischen einwerthigen und zweiwerthigen Elementen machte, hat man die Regel aufgestellt, dass nur solche Verbindungen Elektrolyte seien, welche aus gleichviel Atomen ihres positiven und negativen Bestandtheiles zusammengesetzt angenommen wurden. Diese Regel†) trifft jetzt nicht mehr zu, da wir in der Mehrzahl dieser Verbindungen, z. B. in den Oxyden der einwerthigen, den Chloriden der zweiwerthigen Metalle,

*) a. a. O. S. 285.

**) Wied. Ann. 1882. 17. 642.

***) Bleekerode (Wiedemann's Ann. 1878, 3, 167 u. 174) nennt auch einige Stickstoffverbindungen, Blausäure, Ammoniak und einige wenige seiner Substitutionsprodukte „gute" Leiter, was nach Hittorf (daselbst 4, 412) und Kohlrausch (daselbst 6, 165) zu viel behauptet ist.

†) die z. B. in der zweiten Auflage von Wiedemann's Galvanismus, 1, 286, 287 u. a. a. O. noch aufrecht erhalten wird.

jetzt zwei Atome des einen Elementes auf eines des anderen annehmen, und zudem nachgewiesen ist, dass auch die Chloride dreiwerthiger Metalle, wie *Al*, *Ce*, *La*, *Di*, Elektrolyte sind. Wenn demnach Stoffe von der Zusammensetzung RCl, RCl_2, RCl_3, R_2O, RO u. s. w. Elektrolyte sind, so kann man, wie schon Hittorf*) ausgeführt hat, nicht mehr behaupten, dass nur sogenannte „binäre", d. h. aus nur zwei Atomen zusammengesetzte Verbindungen, RCl und RO, diese Eigenschaft besässen.

Allerdings giebt es etliche nach dem Schema RCl_3 zusammengesetzte Chloride, welche nicht leiten. Da aber andere ebenso (oder nach der doppelten Formel R_2Cl_6, also noch weniger einfach) zusammengesetzte Verbindungen Elektrolyte sind, so wird der Unterschied mehr in der Natur der betreffenden Elemente als in der Zusammensetzung der Verbindungen begründet sein. Nur einige Elemente sind bekannt, deren an negativen Atomen ärmere Verbindung, z. B. $SnCl_2$ und $PbCl_2$ (oder Sn_2Cl_4, Pb_2Cl_4), ein Elektrolyt, die reichere dagegen, $SnCl_4$, ein Nichtleiter ist. Dass aber eine besonders einfache Zusammensetzung für Elektrolyte nicht erforderlich ist, geht schon daraus hervor, dass eine sehr grosse Zahl aus vielen Atomen zusammengesetzter Säuren und Salze, z. B. Carbonate, Silicate, Nitrate, Phosphate, Sulfate, Chromate, Chlorate, Salze von Alkaloiden u. dgl. Elektrolyte sind.

Es ist sogar eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass manche Stoffe im reinen Zustande, also unter den scheinbar einfachsten Bedingungen, nicht leiten; gemischt mit anderen ebenfalls nicht leitenden Verbindungen dagegen gute Elektrolyte sind, so besonders wässrige, sowie auch alkoholische und ätherische Lösungen verschiedener Salze, Säuren u. s. w., während das reine Wasser, der Alkohol und Aether selbst nicht leiten, und viele der in Lösung elektrolysirbaren Stoffe für sich ebenfalls nicht. Wie F. Kohlrausch**) hervorgehoben hat, ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur keine einfache, unvermischte Substanz ein Elektrolyt***), sondern nur bei höherer Temperatur oder im Gemische mit anderen Stoffen. Auch diese Thatsache spricht nicht dafür, dass eine sehr einfache Constitution für die Natur eines Elektrolyten erforderlich sei.

*) Pogg. Ann. 1858, **103**, 55; 1859, **106**, 566.

) Pogg. Ann. 1876, **159, 271.

***) Nach Bleekerode (a. a. O.) würden Blausäure und Ammoniak eine Ausnahme von dieser Regel bilden; s. d. Anm. auf v. S.

§ 287.

Die Abhängigkeit der Elektrolysirbarkeit einer Verbindung von der chemischen Natur ihrer Bestandtheile ist darum schwierig festzustellen, weil mit der stofflichen Beschaffenheit auch die physikalischen, die Elektrolysirbarkeit bedingenden Eigenschaften stark variiren und es daher sehr oft fraglich bleibt, ob die stoffliche Natur oder vielleicht nur der ungeeignete Aggregatzustand die Ursache ist, dass eine bestimmte Verbindung durch den Strom nicht zerlegt wird. Gleichwohl ist eine übersichtliche Zusammenstellung des Verhaltens der wichtigsten Verbindungen, welche die sechs Elektrolyte bildenden Elemente mit den anderen eingehen, nicht ohne Interesse.

Wie die Elektrolyte bildenden Elemente, F, Cl, Br, J, O, S, selbst, sind auch ihre Verbindungen unter sich im reinen, unvermischten Zustande Nichtleiter. Dies ist nachgewiesen für flüssiges Chlor, Brom und Jod, Chlorjod und Bromjod*) und die Oxyde des Schwefels SO_2 und SO_3.

Auch die Verbindungen dieser sechs Elemente mit Wasserstoff:

$$HF, \ HCl, \ HBr, \ HJ, \ H_2O, \ H_2S$$

sind im flüssigen Zustande sämmtlich Nichtleiter, wenn man jede für sich allein und unvermischt untersucht**). Gemische der ersten vier mit der fünften Verbindung, dem Wasser, sind aber sehr gute Elektrolyte; dagegen leitet eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff, H_2S, zwar erheblich besser als reines Wasser, aber etwa 30000 mal schlechter als z. B. wässrige Salzsäure***).

Dass die Mischungen der Wasserstoffsäuren mit Wasser so sehr gute Elektrolyte sind, beruht vielleicht auf der Bildung von Verbindungen wie

$$H_3OCl = HCl + H_2O\ ,$$

deren Existenz Julius Thomsen†) wahrscheinlich gemacht hat.

---

*) Die Meinung, dass Chlorjod und Bromjod Elektrolyte seien, beruhte auf einer unrichtigen Auffassung der Natur ihrer wässrigen Lösung (s. § 289).

) Bleekerode, Wied. Ann. 1878, **3, 166; für HF und HCl auch von Gore, Roy. Soc. Proc. 1869, p. 256 nachgewiesen.

***) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. April 4, 1877, S. 196.

†) Pogg. Ann. 1874, Jubelband, S. 135.

§ 288.

Die Chloride*), Bromide etc. der Familien der leichten Metalle:

I A: *Li* , *Na* , *K* , *Rb* , *Cs*
II A: *Be* , *Mg* , *Ca* , *Sr* , *Ba*
III A: — *Al***) , *(Sc)* , *(Y)* , *La* , *Ce* , *Di****) , *(Yb)*†) ,

sind geschmolzen gute Elektrolyte, so dass sie zur Darstellung der Metalle dienen; auch in wässriger Lösung sind sie gute Elektrolyte. Sie zerfallen nach den Schematen:

$$R \mid Cl\,, \qquad R \mid Cl_2\,, \qquad R \mid Cl_3\,.$$

Da die Metalle das Wasser zersetzen, so bilden sich in wässriger Lösung secundär die Hydrate, deren Entstehung dadurch beschränkt werden kann, dass man nach Bunsen's Vorschrift die Kathode bei grosser Stromstärke sehr klein macht, so dass sich mehr Metall abscheidet, als zur Zersetzung des dort vorhandenen Wassers erforderlich ist.

Im grossen und ganzen verhalten sich auch die Schwermetalle der drei ersten Familien:

I B: *Cu* , *Ag* , *Au* ,
II B: *Zn* , *Cd* , *Hg* ,
III B: *Ga* , *(In)* , *(Tl)* ,

so weit sie untersucht sind, den vorigen analog; doch bestehen einige nicht unerhebliche Unterschiede.

Kupferchlorür††) und Silberchlorür zerfallen geschmolzen nach dem Schema:

$$Cu \mid Cl \text{ und } Ag \mid Cl \text{ oder } Cu_2 \mid Cl_2 \text{ und } Ag_2 \mid Cl_2\,.$$

Das ihnen analoge Goldchlorür, $AuCl$ oder Au_2Cl_2 lässt sich, und ebenso auch $AuCl_3$, nicht schmelzen und daher auch für sich nicht untersuchen. Kupferchlorid, $CuCl_2$, ist im wasserfreien Zustande noch nicht geprüft worden und wird sich auch kaum so prüfen lassen, da es beim Schmelzen die Hälfte seines Chlores ver-

---

*) Es sind von den meisten Elementen nur die Chloride und nur sehr selten Bromide, Jodide und Fluoride untersucht worden.

) Buff, Lieb. Ann. 1859, **110, 273; Hittorf, Pogg. Ann. 1859, **106**, 390.

***) Hillebrand u. Norton, Pogg. Ann. 1875, **155**, 633; **156**, 466, **158**, 71.

†) Die eingeklammerten wurden noch nicht untersucht.

††) H. Buff, Lieb. Ann. 1859, **110**, 269.

liert. In wässeriger Lösung zerfällt es, analog allen anderen Kupferoxydsalzen, nach dem Schema

$$Cu \mid Cl_2 ,$$

so dass ein und derselbe Strom, durch geschmolzenes Chlorür und gelöstes Chlorid geleitet, aus beiden Salzen gleichviel Chlor, aber aus dem Chlorüre doppelt soviel Kupfer abscheidet als aus dem Chloride:

$$Cu_2 \mid Cl_2 \quad \text{und} \quad Cu \mid Cl_2 ,$$

während er gleichzeitig in einem Voltameter H_2 oder Ag_2 frei macht. Das Kupfer tritt also elektrolytisch sowohl ein- als zweiwerthig auf.

Ob analog das Goldchlorid in wässriger Lösung nach dem Schema:

$$Au \mid Cl_3$$

zerfällt, das Metall also elektrolytisch dreiwerthig ist, konnte bis jetzt nicht entschieden werden*), da die Lösung nicht frei von Chlorwasserstoff hergestellt werden kann, in der sauren Lösung aber und ebenso in der der Doppelsalze, KCl, $AuCl_3$ u. s. w., das Gold secundär reducirt wird.

Silberjodür, AgJ, weicht nach Kohlrausch**) darin vom Bromür und Chlorür ab, dass seine Leitungsfähigkeit bei der Abkühlung unter den Schmelzpunkt (540^0) zunächst nur ungefähr in demselben Maasse wie im geschmolzenen Zustande und erst bei 145^0, wo die Substanz krystallinisch wird, sehr rasch abnimmt.

$ZnCl_2$ und $CdCl_2$ sind gute Elektrolyte sowohl geschmolzen***) wie gelöst. Das ihnen entsprechende Chlorid $HgCl_2$, der Sublimat, ist merkwürdiger Weise im geschmolzenen Zustande und ebenso in ganz neutraler Lösung ein ausserordentlich schlechter Leiter†). Die Lösung wird aber bald sauer und leitet dann besser; das jetzt im Verhältnisse von $1\,Hg$ aequivalent H_2 ausgeschiedene Quecksilber wird jedenfalls zum Theil, vielleicht ganz, secundär durch Wasserstoff abgeschieden. Ob $HgCl_2$ ein Elektrolyt ist, bleibt darnach einstweilen fraglich. Das Jodid HgJ_2 leitet im starren Zustande schon etwas, sobald es durch Erhitzen gelb wird, noch bevor es schmilzt. Faraday glaubte, dass es metallisch leite; jedoch hat Beetz††) gezeigt, dass es einige Zersetzung erleidet. In dem

*) S. Hittorf, Pogg. Ann., **106**, 391.

) Wied. Ann 1882, **17, 642.

***) Nach einer Angabe von F. Braun (Wied. Ann. 1882, **17**, 625) sollen $ZnBr_2$ und ZnJ_2 im vollständig wasserfreien Zustande nicht elektrolytisch leiten.

†) Buff, Lieb. Ann. **110**, 271.

††) Pogg. Ann. 1854, **92**, 457.

Chlorüre, $HgCl$ oder Hg_2Cl_2 (Kalomel) ist das Quecksilber wahrscheinlich wie Cu und Ag in ihren unlöslichen Chlorüren einwerthig; wenigstens erhielt Buff*) aus dem basischen Nitrate des dem Chlorüre aequivalenten Oxydules $1\,Hg$ aequivalent $1\,H$.

Die Verbindungen der seltenen Schwermetalle der Familie III B: Ga, Jn, Tl sind geschmolzen nicht untersucht. Tl dürfte im Chlorüre $TlCl$ einwerthig sein; $TlCl_3$ lässt sich ohne Zersetzung nicht schmelzen. Gallium wurde aus seiner Lösung elektrolytisch abgeschieden, was ohne Zweifel auch mit Indium und Thalium ausführbar sein wird.

§ 289.

Von dem Verhalten der die ersten drei Familien bildenden Elemente weichen die der folgenden, denen sich auch das der dritten angehörige Bor anschliesst, nicht unerheblich ab.

Borchlorid, BCl_3, ist isolirt nach Faraday ein Nichtleiter, ebenso die Chloride der Familie:

IV A: C, Si, Ti, Zr, $(Th?)$;

CCl_4 und $SiCl_4$ nach demselben Autor, $TiCl_4$ und $ZrCl_4$ nach Becquerel**). Die von letzterem beobachtete Elektrolyse von eisenhaltigem Titan- und Zirconchlorid beruht wahrscheinlich auf secundärer Wirkung. Das Thorchlorid ist nicht untersucht.

In der zweiten (der leicht reducirbaren) Gruppe derselben Familie

IV B: —, Sn, Pb,

ist Zinnchlorid, $SnCl_4$, von Buff***) im wasserfreien Zustande untersucht und als Nichtleiter erkannt worden. In wässriger Lösung wird es zwar zu Zinn und Chlor zersetzt, aber, wie Hittorf†) nachgewiesen hat, nur secundär, indem die durch die Einwirkung des Wassers entstandene Salzsäure elektrolysirt wird, und der Wasserstoff das Zinn reducirt. Man erkennt dies daraus, dass das Zinn durch den Strom nicht fortgeführt wird.

Dagegen sind die Chlorüre vom Typus RCl_2 oder vielmehr R_2Cl_4, nämlich Pb_2Cl_4 und Sn_2Cl_4 im geschmolzenen wie im gelösten Zustande Elektrolyte, und zwar erscheinen die Metalle in ihnen zweiwerthig, Sn und Pb aequivalent H_2. Fluorblei, Pb_2F_4

*) a. a. O. S. 270.
) Ann. chim. phys. [2] 1831, **48, 348.
***) a. a. O. S. 273.
†) Pogg. Ann. 1859, **106**, 396.

sollte nach Faraday metallisch leiten, was indess Beetz*) widerlegt hat, indem er zeigte, dass es ebenfalls elektrolysirt wird.

Von den Choriden der fünften Familie:

V A: *V*, *Nb*, *Ta*,
V B: *N*, *P*, *As*, *Sb*, *Bi*,

scheinen die der Gruppe *A* nicht untersucht zu sein, ebenso wenig $BiCl_3$. Da jedoch PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$ und $POCl_3$ im isolirten Zustande Nichtleiter sind, so ist dies mit grosser Wahrscheinlichkeit von der ganzen Familie V anzunehmen.

In wässriger Lösung werden die Chloride V B wie das Zinnchlorid secundär durch den Wasserstoff der aus ihrer Zersetzung hervorgegangenen und durch den Strom zersetzten Salzsäure reducirt. Das $SbCl_3$ liefert in salzsaurer Lösung das explosive Antimon**).

Ebenso sind auch die Halogenverbindungen der Gruppe:

VI B: *O*, *S*, *Se*, *Te*,

so weit sie untersucht wurden, Nichtleiter, namentlich Chlorschwefel, S_2Cl_2, ebenso, wie schon oben erwähnt, auch die Verbindungen, welche die Salzbilder:

VII B: *F*, *Cl*, *Br*, *J*,

unter sich eingehen, wie Chlorjod und Bromjod. Die wässrige Lösung der letzteren ist elektrolysirbar, weil sie Jodsäure und Chlor- (bez. Brom-)wasserstoff enthält.

§ 290.

Dagegen scheinen sämmtliche Chloride, Bromide, Oxychloride u. s. w. der Familien:

VI A: *Cr*, *Mo*, *W*, *U*,
VII A: *Mn*,
VIII a: *Fe*, *Co*, *Ni*,

und wahrscheinlich auch

VIII b: *Ru*, *Rh*, *Pd*, und VIII c: *Os*, *Jr*, *Pt*,

Elektrolyte zu sein. Für die Chloride Cr_2Cl_6 und Mn_2Cl_4 hat dies Bunsen***) für UO_2Cl_2 und Fe_2Cl_6 Hittorf†) bewiesen und

*) Pogg. Ann. 1854, **92**, 460.

) Gore, 1858, Phil. Trans. f. 1858 u. a. a. O.; s. Jahr.-Ber. d. Chem. f. 1858, S. 177 u. 179; Pfeiffer, Lieb. Ann. 1881, **209, 161.

***) Pogg. Ann. 1854, **91**, 619.

†) Pogg. Ann. 1859, **106**, 386 und 390.

für Fe_2Cl_6 auch Buff*) wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht. Nur das Uranoxychlorid wurde wasserfrei geschmolzen als Elektrolyt erkannt, die übrigen nur in wässriger Lösung bei Gegenwart von zugesetzter oder durch Dissociation entstandener Salzsäure untersucht. Gleichwohl ist es unzweifelhaft, dass sie primär und nicht etwa secundär durch zuerst abgeschiedenen Wasserstoff zerlegt werden; denn nur bei grosser Dichte des Stromes, d. i. bei sehr kleiner Kathode, entsteht Metall, während dieses, wenn es über eine grosse Kathode vertheilt mit der Lösung in Berührung bleibt, das Wasser zersetzt. Ausserdem hat Hittorf nachgewiesen, dass die Metalle wirklich vom Strome fortgeführt und nicht, wie das Zinn, da, wo sie sind, reducirt werden.

Für Cr_2Cl_6 und Fe_2Cl_6 bleibt es aber zunächst zweifelhaft, ob sie unmittelbar nach dem Schema

$$Cr_2 \mid Cl_6 \quad \text{und} \quad Fe_2 \mid Cl_6$$

oder erst zu Chlorür reducirt und dann nach

$$Cr_2 \mid Cl_4 \quad \text{und} \quad Fe_2 \mid Cl_4$$

zerlegt werden. In beiden Fällen erscheinen nämlich drei Atome Chlor an der Anode für ein Atom Metall an der Kathode; denn wir haben entweder

$$Fe_2Cl_6 = Fe_2 + 3\,Cl_2$$

oder

$$Fe_2Cl_6 + 2\,HCl = Fe_2Cl_6 + H_2 + Cl_2$$
$$= Fe_2Cl_4 + 2\,HCl + Cl_2 = Fe_2 + 2\,HCl + 3\,Cl_2$$

so dass das Ergebniss in beiden Fällen das gleiche ist. Dass die Chlorürbildung der Abscheidung des Metalles vorhergeht, ist nachgewiesen; zweifelhaft ist nur, ob die Reduction durch das zuerst abgeschiedene Metall oder durch Wasserstoff geschieht.

§ 291.

Die Ergebnisse der in den vorigen Paragraphen besprochenen Untersuchungen können wir dahin zusammenfassen, dass die Chloride der Familien I, II, III mit wenigen Ausnahmen Elektrolyte sind; ebenso die der Gruppen VI A, VII A und der diesen verwandten Familie VIII, während dagegen die der Gruppen IV A, V A (?) und B, VI B und VII B als Nichtleiter befunden wurden. Es fragt sich aber, ob dieser Unterschied daher rührt, dass die in den

---

*) Lieb. Ann. 1859, **110**, 274; s. a. **94**, 22.

elektrolysirbaren Verbindungen enthaltenen Elemente meist elektropositiv und metallische Leiter, die in den nicht leitenden Chloriden aber zum grossen Theile negativ und selbst Nichtleiter sind; oder ob die Ursache darin zu suchen ist, dass die nicht leitenden Verbindungen wegen ihrer Flüchtigkeit nicht in der Glühhitze, also in dem Zustande untersucht werden können, in welchem allein ein unvermischter Stoff, nach Kohlrausch*) elektrolysirbar ist. Erstere Annahme würde nicht allgemein zutreffen; denn unter den Radicalen der nicht leitenden Chloride sind zwar

B, C (als Diamant), Si, Ti, Zr, P, S, Cl, Br, J

Nichtleiter, andere dagegen wie

C (als Graphit), Sn, As, Sb, Sr, Te,

mehr oder weniger gute metallische Leiter. Dagegen trifft der zweite Gesichtspunkt kaum auf Ausnahmen. Alle als Nichtleiter erkannten Chloride und analoge Verbindungen sind leicht flüchtige Stoffe, welche dieser Eigenschaft wegen in der Glühhitze bisher nicht untersucht werden konnten**), während alle elektrolysirbaren Chloride u. s. w. erst in höherer Temperatur schmelzende Stoffe sind.

Es scheint darnach, dass die Elektrolysirbarkeit der reinen, unvermischten Chloride nur so weit von der Natur der in ihnen enthaltenen Elemente abhängt, als diese die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit bestimmt, so dass nur die Verbindungen elektrolysirbar sind, welche bei höherer Temperatur geschmolzen bestehen können.

Ganz unbezweifelbar richtig erscheint indessen auch diese Auffassung noch nicht. Wenn für dieselbe spricht, dass von den Chloriden der Gruppe *II B* die schwerer flüchtigen $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ Elektrolyte sind, der leicht flüchtige Sublimat, $HgCl_2$, dagegen kaum leitet; dass ferner von den Chloriden des Zinnes das leicht flüchtige $SnCl_4$ nicht leitet, das schwerflüchtige Sn_2Cl_4 dagegen elektrolysirt wird, so bleibt doch zu beachten, dass die isolirt nicht leitenden Verbindungen auch in wässriger Lösung nur secundär zersetzt werden, sich also auch unter gleichen äusseren Verhältnissen von den eigentlichen Elektrolyten wesentlich unterscheiden. Es erscheint darnach fraglich, ob die bei niederer Temperatur flüssigen, nicht leitenden Chloride in der Glühhitze Elektrolyte sein werden, eine Frage, deren ohne Zweifel schwierige experimentelle Prüfung sehr wünschenswerth ist.

---

*) A. § 286, S. 567 a. a. O.

**) Es wäre wichtig zu wissen, ob vielleicht einige derselben, im geschlossenen Raume bis nahe an ihre kritische Temperatur erhitzt, leitend werden.

§ 292.

Die Oxyde und Sulfide verhalten sich meistens den Chloriden analog, unterscheiden sich jedoch dadurch, dass unter ihnen sich einige Leiter erster Klasse finden, deren Vorkommen unter den Halogenverbindungen, wie oben (§§ 286 u. 288) erwähnt wurde, zweifelhaft und jedenfalls sehr selten ist.

Wie unter den Chloriden sind auch unter den Oxyden und Sulfiden die bei niederer Temperatur flüssigen, leicht flüchtigen sämmtlich Nichtleiter; so namentlich nach Bleekerode*):

$$H_2O\ ,\ H_2S\ ,\ CO_2\ ,\ CS_2\ ,\ NO_2\ ,\ SO_2\ ,\ SO_3\ ,\ OsO_4\ .$$

Nach demselben Autor sind auch die erst bei höherer Temperatur schmelzenden Anhydride der arsenigen und der Borsäure:

As_2O_3 (eigentlich As_4O_6, s. § 89) und B_2O_3

Nichtleiter; dagegen nach Buff**) die Anhydride

$$V_2O_5\ ,\ CrO_3 \text{ und } MoO_3$$

Elektrolyte, was Bleekerode bestätigt, während nach Hittorf***) CrO_3 geschmolzen ebenso wie CrO_2Cl_2 ein Nichtleiter ist.

Die meisten erst in höherer Temperatur schmelzenden Oxyde sind starr Nichtleiter, geschmolzen dagegen Elektrolyte. Doch leiten manche Oxyde wie:

$$PbO\ ,\ SnO_2\ ,\ Cr_2O_3\ ,\ Fe_2O_3\ ,\ Fe_3O_4\ ,\ MnO_2$$

schon im festen Zustande, unterscheiden sich aber von den eigentlichen Leitern erster Klasse dadurch, dass ihre Leitungsfähigkeit, wie die aller Elektrolyte, mit steigender Temperatur nicht ab-, sondern zunimmt.†) Falls sie wirklich ohne Zersetzung leiten, nehmen also diese Oxyde eine Mittelstellung zwischen den zwei Klassen von Leitern ein.

Die Oxyde zweier Elemente und unter ihnen besonders die Sauerstoffsalze sind geschmolzen und gelöst so gut wie ausnahmslos Elektrolyte, verhalten sich also den meisten Salzen der Wasserstoffsäuren analog. Auch unter ihnen sind die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, z. B. manche Säuren, wie

---

*) Wied. Ann. 1872, **3**, 166 u. 171. Für SO_3 schon nachgewiesen von Magnus, Pogg. Ann. 1858, **104**, 579, und Geuther, Lieb. Ann. 1859, **109**, 130.

) Lieb. Ann. **110, 275 ff.

***) Pogg. Ann. 1859, **106**, S. 567.

†) Buff a. a. O., S. 288.

Schwefelsäure, H_2SO_4*), Salpetersäure, HNO_3**)
im isolirten, wasserfreien Zustande z. Th. vielleicht Nichtleiter, jedenfalls aber viel schlechtere Leiter als ihre wässrigen Lösungen, die durchweg sehr gute Elektrolyte sind.

Bemerkenswerth ist, dass manche aus nicht oder schlecht leitenden Bestandtheilen entstehende Salze gute Elektrolyte sind, so z. B. nach F. Kohlrausch***) die Salze, welche das Ammoniak mit Kohlensäure, Essigsäure und Blausäure bildet. Da die Salze des Ammoniums denen der Alkalien im Leitungsvermögen sehr nahe kommen, das Ammoniak in Lösung aber von den sehr gut leitenden Hydraten der Alkalien sich durch seine sehr geringe Leitungsfähigkeit unterscheidet, so schliesst Kohlrausch mit Recht, dass die wässrige Lösung des Ammoniaks kein oder nur äusserst wenig Ammoniumhydrat, NH_4OH, enthalte, wie irrthümlich in manchen neueren Lehrbüchern angegeben wird.

§ 293.

Unter den Sulfiden sind Leiter erster Klasse in grösserer Zahl als unter den Oxyden gefunden worden; doch neben ihnen auch zweifellose Elektrolyte. Die sichere Unterscheidung beider ist, wie eine sorgfältige Untersuchung von Hittorf†) gezeigt hat, durchaus nicht leicht, da nicht nur das Experiment selbst, sondern auch die Deutung desselben auf mancherlei Schwierigkeiten stösst.

Nach Hittorf sind Leiter erster Klasse die meisten Sulfide der Schwermetalle, namentlich:

$$CuS\,,\ Hg_2S\,,\ HgS\,,\ SnS_2\,,\ Bi_2S_3\,,\ FeS\,,\ FeS_2\,,\ CoS\,,\ NiS\,.$$

Dagegen sind das Halbschwefelkupfer und das ihm isomorphe Schwefelsilber:

$$Cu_2S \text{ und } Ag_2S$$

unzweifelhaft Elektrolyte; ihr Leitungswiderstand nimmt daher mit steigender Temperatur ab. Wahrscheinlich verhalten sich ebenso die sehr schwer zu untersuchenden Sulfide:

$$ZnS\,,\ CdS\,,\ SnS\,,\ MnS\,,\ Sb_2S_3\dagger\dagger)\,,$$

die bei niederer Temperatur Isolatoren sind.

---

*) S. Wiedemann's Galvanismus, 2. Aufl. **1**, 326.

) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 1879, **6, 165.

***) a. a. O., S. 190 u. 191.

†) Pogg. Ann. 1851, **84**, 1 ff.

††) Formel nicht angegeben; doch kann wohl nur Sb_2S_3 gemeint sein, da es geschmolzen wurde, wobei Sb_2S_5 Schwefel verliert.

Hittorf macht darauf aufmerksam, dass die meisten, wenn auch nicht alle, aus Lösungen mit schwarzer Farbe gefällten Schwefelmetalle metallisch leiten, die anders gefärbten dagegen nicht. Auch der rothe Zinnober ist ein Nichtleiter, während das schwarze HgS metallisch leitet.

In Lösung können nur die Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden untersucht werden, da alle anderen entweder unlöslich sind oder vom Wasser zersetzt werden. Die Schwefelalkalien sind sehr gute Elektrolyte*), verhalten sich also zu dem für sich isolirenden und auch in Lösung schlecht leitenden Schwefelwasserstoffe gerade so wie die Alkalien zu dem für sich nicht leitenden Wasser.

Eine weitere Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens möglichst aller Sulfide ist darum besonders wünschenswerth, weil diese Körperklasse das vermittelnde Glied zwischen den metallischen Leitern und den Elektrolyten (bez. Nichtleitern) bildet. Wenn metallische Leitung neben der elektrolytischen in einem und demselben Körper überhaupt vorkommt, so muss sie sich hier finden. Da in der Natur schroffe Uebergänge ohne vermittelnde Zwischenglieder selten sind, könnte vielleicht bei einzelnen Sulfiden ein Mittelding zwischen beiden Arten der Leitung gefunden werden. Die merkwürdigen Ergebnisse der Hittorf'schen Untersuchung, nach welcher die Elektrolyse des Halbschwefelkupfers und des Schwefelsilbers sehr schnell eine metallisch leitende Bahn, und zwar bei ersterem auf zwei verschiedenen Wegen, durch Bildung eines Metallfadens und von metallisch leitendem Einfach-Schwefelkupfer, herstellt, werden vielleicht für die Erkenntniss der beiden Arten von Leitung noch sehr wichtig werden.

Ob die ohne Zersetzung leitenden Sulfide auch darin alle den metallischen Leitern gleichkommen, dass ihre Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, scheint nicht untersucht zu sein. Für die beiden den unter Zersetzung leitenden Sulfiden Cu_2S und Ag_2S analog zusammengesetzten Selenmetalle

$$Cu_2Se \quad \text{und} \quad Ag_2Se$$

hat Hittorf**) eine bedeutende Zunahme des Leitungswiderstandes mit steigender Temperatur nachgewiesen und sie dadurch vollständig als richtige Leiter erster Klasse charakterisirt. Wahrscheinlich werden demnach auch die übrigen Selenmetalle in die-

*) Nach gütiger Privatmittheilung des Herrn F. Kohlrausch.

) Pogg. Ann. 1851, **84, 28.

selbe Klasse gehören, obschon das Selen selbst nach Hittorf*) und W. Siemens**) im amorphen Zustande mit steigender Temperatur an Leitungsfähigkeit zu-, im kristallinischen dagegen abnimmt, sich also in dem einen Zustande wie ein Elektrolyt, im anderen wie ein Metall verhält. Dies ist wohl nur so aufzufassen, dass in diesem Elemente die Elektricität auf zweierlei Art sich bewegen kann, deren eine mit steigender Wärmebewegung der Theilchen erleichtert, die andere erschwert wird. Aehnliches könnte vielleicht auch bei Schwefel- und Selenmetallen stattfinden.

Jedenfalls stehen Schwefel und Selen au der Grenze, welche die der Rolle des Anions fähigen negativen Elemente von den übrigen scheidet. Stellen wir die negativsten Familien in derselben Art, wie in der Tafel § 61, S. 140 geschehen, zusammen:

C	*N*	*O*	*F*
Si	*P*	*S*	*Cl*
	As	*Se*	*Br*
	Sb	*Te*	*J*

so haben wir rechts von der Trennungslinie die als Anionten zur Bildung von Elektrolyten befähigten Elemente. Es wäre vielleicht der Mühe werth, das Verhalten der metallisch leitenden Verbindungen genauer zu untersuchen, welche die links vom Striche stehenden mit positiveren eingehen; besonders um zu ermitteln, ob alle Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Selen- und Tellurmetalle eine mit steigender Temperatur abnehmende Leitungsfähigkeit besitzen, wie sie für die Legirungen der positiveren Metalle unter sich und auch für Arsenkupfer nachgewiesen ist***).

§ 294.

Die beiden Arten elektrischer Leitung unterscheiden sich wesentlich dadurch von einander, dass in metallischen Leitern die Elektricität von einem Massentheilchen auf das andere übertragen fortschreitet, während die Theilchen an ihrer Stelle bleiben, im Elektrolyten aber dieselben sich zugleich mit der Elektricität fortbewegen, ohne dass darum eine Uebertragung derselben von einem Theilchen auf das andere ausgeschlossen wäre. Diese findet vielmehr ohne Zweifel sehr häufig statt; aber die Elektricität kann

*) Daselbst S. 217.

) Pogg. Ann. 1876, **159, 119.

***) S. die Zusammenstellung bei Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., **1**, 305 ff.

den Ort nicht wechseln, ohne dass irgend ein Theilchen sich mit ihr bewegt; sie bedarf also stets eines Trägers, den sie jedoch wechseln kann, wie der Reiter sein Pferd wechselt. Diese Träger der Elektricität sind aber nicht ganze Massentheilchen oder Molekeln, sondern nur Bruchstücke solcher, deren die einen stromab-, die anderen stromaufwärts wandern, jene mit positiver, diese mit negativer Elektricität beladen, und zwar, wie oben (§ 282) angegeben, jedes mit einer ganz bestimmten Menge. Das merkwürdigste und auf den ersten Blick räthselhafteste aber ist, dass diese Theilmolekeln, die Jonten, die ursprünglich mit einander vereinigt waren, nur an räumlich weit von einander getrennten Orten, an den Oberflächen der Elektroden, erscheinen, ohne dass in der zwischen diesen liegenden Masse des Elektrolyten auch nur die leiseste Spur von ihnen zu entdecken wäre.

Von den zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung ersonnenen Theorien ist die älteste, die von Grotthuss*), welche den Elektrolyten als ein regelmässig geordnetes Aggregat ruhender Molekeln betrachtet, nicht mehr haltbar, da wir genöthigt sind, in jeder Flüssigkeit, also auch in den Elektrolyten, ein lebhaft bewegtes unregelmässiges Durcheinander von isolirten, jedoch mit einer gewissen Cohäsion an einander haftenden Theilchen zu sehen, und da ausserdem die nähere Untersuchung des elektrolytischen Vorganges gezeigt hat, dass die Bewegungen der Jonten nicht mit der von Grotthuss vorausgesetzten Regelmässigkeit geschehen.

Wenn auch das Wesen der Elektrolyse zur Zeit noch nicht völlig erkannt ist, so wissen wir doch, dass der Durchgang der Elektricität durch den Elektrolyten in sehr nahem Zusammenhange mit den verschiedenen Bewegungen steht, welche auch ohne elektrische Erregung in den Flüssigkeiten stattfinden, so dass diese für den Durchgang der Elektricität mehr benutzt als durch ihn hervorgerufen werden.

Der anscheinend einfachste Fall, die Elektrolyse eines homogenen geschmolzenen Stoffes, ist der Beobachtung am wenigsten zugänglich, weil an diesem nur das Auftreten der Jonten an den Elektroden wahrzunehmen ist und die etwaigen secundären Wirkungen, welche sie hervorbringen. In der Strombahn selbst, in der Masse des Elektrolyten, ist keine Aenderung zu beobachten.

Leichter erkennbar sind die Vorgänge in einem aus mehren Stoffen gemischten Elektrolyten, einer wässrigen, alkoholischen oder

---

*) Näheres über dieselbe s. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., 1, 614 ff.

sonstigen Lösung, weil wir aus den an den verschiedenen Stellen der Strombahn stattfindenden Aenderungen der Zusammensetzung des Elektrolyten Schlüsse auf die Bewegungen seiner Bestandtheile ziehen können. Es sind daher hauptsächlich aus der Untersuchung wässriger Lösungen unsere jetzigen Kenntnisse der Elektrolyse hervorgegangen.

§ 295.

Die Abscheidung der Jonten an den Elektroden erfolgt zunächst aus den diese unmittelbar berührenden und umgebenden Theilen des Elektrolyten. Jedoch wird diesen der Verlust aus den zwischen ihnen liegenden Massen theilweise ersetzt, so dass schliesslich, wenn der Strom hinreichend lange unterhalten wird, die ganze Masse des Anion sich an der Anode, die des Kation an der Kathode befindet. Diese Bewegung ist von Hittorf*), dessen Untersuchungen auf diesem Felde einer eingehenden Erkenntniss die Bahn gebrochen haben, als „Wanderung der Jonten" bezeichnet worden. Er bestätigte durch zahlreiche sorgfältig ausgeführte Versuche zunächst die schon vor ihm von L. Gmelin und von Daniell und Miller gemachte Wahrnehmung, dass die beiden Jonten durchaus nicht gleich schnell wandern, bestimmte quantitativ die relative Geschwindigkeit der Wanderung einer sehr grossen Zahl von Jonten, und berichtigte durch diese Bestimmungen vielfache bis dahin bestandene Irrthümer über die Natur und Zusammensetzung derselben, indem er zeigte, dass manche bis dahin für Kationten gehaltene Stoffe an der Kathode nur secundär abgeschieden werden, in Wirklichkeit aber zur Anode wandern. Indem er durch Anwendung sinnreich erdachter, einfacher Apparate den Versuch so einrichtete, dass eine mittlere Schicht des Elektrolyten in ihrer Zusammensetzung noch ungeändert blieb, weil sie bis zur Unterbrechung der Elektrolyse an die eine benachbarte Schicht nicht mehr abgab, als sie von der anderen empfing, bestimmte er die sogenannten „Ueberführungszahlen", d. i. das Verhältniss der durch diesen noch unveränderten Querschnitt hindurchgewanderten Aequivalentzahlen der Jonten zu den an den Elektroden abgeschiedenen Mengen derselben.

---

*) De iontum migrationibus electrolyticis. Habilitationsschrift, Münster 1853; Pogg. Ann. 1853, **89**, 177. Daselbst auch die ältere Literatur des Gegenstandes. Spätere Abhandlungen desselben Autors: Pogg. Ann. 1856, **98**, 1; 1858, **103**, 1; 1859, **106**, 337, 513.

Während z. B. aus einer Lösung von 1 Th. krystallisirtem Kupfervitriol, $Cu\,SO_4$, $5\,H_2O$, in 5,75 Th. Wasser 0,2955 gr Kupfer auf die Kathode niedergeschlagen wurden, passirten nur 0,0843 gr desselben die unveränderte Schicht, oder auf 1 Aeq. des abgeschiedenen Metalles nur

$$\frac{843}{2955} = 0{,}285 \text{ Aeq. } Cu\ .$$

Da mit dem niedergeschlagenen Kupfer 1 Aeq. SO_4 verbunden gewesen, die Lösung um die Kathode aber nach der Elektrolyse nur neutrales Salz neben Wasser enthielt, so war

$$1 - 0{,}285 = 0{,}715 \text{ Aeq. } SO_4$$

durch den unveränderten Querschnitt zur Anode gewandert. Wanderten beide Jonten gleich schnell, so müsste von jedem ein halbes Aequivalent durch die mittlere Schicht passirt sein; denn unter dieser Voraussetzung würden beide Hälften der Lösung gleiche Quantitäten der Jonten zu den Elektroden schicken. Die Flüssigkeit um die Kathode würde 0,5 Aeq. Cu zu dieser und das zugehörige 0,5 Aeq. SO_4 durch die Mittelschicht zur Anode, die diese umgebende Lösung aber 0,5 Aeq. Cu durch die Mittelschicht zur Kathode und das mit diesem verbunden gewesene 0,5 Aeq. SO_4 unmittelbar zur Anode senden. Da etwa 2,5 SO_4 auf 1 Cu durch die unveränderte Schicht ging, so folgt, dass hier das Anion SO_4 viel schneller wandert als das Kation Cu. Die Schicht, welche in ihrer Zusammensetzung am längsten ungeändert bleibt, liegt daher auch nicht in der Mitte zwischen beiden Elektroden, sondern viel näher der Kathode*).

In den meisten von Hittorf untersuchten Fällen wandert das Anion schneller als das Kation, so namentlich bei der Elektrolyse der Salze fast aller starken Mineralsäuren, während in den essigsauren und blausauren Salzen umgekehrt das Kation, also das Metall sich schneller bewegt. Die Alkalimetalle, besonders das Kali, wandern nur wenig oder gar nicht langsamer als Chlor, Brom, Jod und andere Anionten, während die zweiwerthigen leichten wie schweren Metalle diesen erheblich nachstehen.

Mit steigender Concentration der Lösung wächst in der Regel die Ueberführungszahl des Anion, also des negativen Bestandtheiles; doch verhalten sich manche Salze der Alkalien, z. B. salpetersaures

---

*) S. Hittorf's schematische Darstellung: Pogg. Ann. 1853, **89**, Taf. II, Fig. 3.

Kali und Natron, chlorsaures Kali, Cyankalium, essigsaures Natron, gerade umgekehrt. Chlorwasserstoff zeigt in seinem 82fachen und Schwefelsäure in ihrem fünffachen Gewichte Wasser gelöst ein Minimum der Ueberführungszahl für Cl, bez. SO_4, von welchem aus sie sowohl mit steigender als mit fallender Concentration der Lösung erheblich zunimmt.

§ 296.

Ausser den Jonten bewegt sich auch das Lösungsmittel, und zwar wandert das Wasser stets in der Richtung des positiven Stromes, einige andere nicht leitende Flüssigkeiten, Alkohol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, in der Regel ebenso, unter gewissen Umständen jedoch in der entgegengesetzten Richtung. Diese Bewegung des Lösungsmittels kommt unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht zur Wahrnehmung, weil sie eine Ungleichheit des hydrostatischen Druckes in der Flüssigkeit erzeugt, welche sich sofort wieder ausgleicht. Nur wenn dieser Ausgleichung ein Hinderniss in den Weg gelegt wird, ist sie der Beobachtung zugänglich. So entdeckte sie Reuss*) in Moskau im Jahre 1807, als er die Flüssigkeit durch eine poröse Wand, welche den Rückfluss erschwert, in zwei Theile schied, und belegte sie mit dem Namen des motus stöchiagogus. Später haben sich Porret, Becquerel, Wiedemann, Hittorf, Quincke und andere Forscher mit derselben Erscheinung beschäftigt, welche gewöhnlich, wenig passend, als elektrische Endosmose oder, nach E. du Bois-Reymond, besser als kataphorische Wirkung des Stromes bezeichnet wird. Sie tritt überall auf, wo die Strombahn durch nicht leitende feste Körper sehr verengt wird, in gläsernen Capillaren, in porösen Scheidewänden, mögen sie aus zusammenhängenden Thonplatten oder aus Pulver von Sand, Thon, Schwefel, Kohle u. s. w. bestehen. Im Wasser suspendirte feste Körperchen werden vom Strome mit fortgeführt.

Auf die Ueberführungszahl der Jonten ist, nach Hittorf's Versuchen,**) die Bewegung des Lösungsmittels ohne Einfluss, woraus folgt, dass beide in gleicher Weise von dem Wasser mitgeführt werden, die Lösung sich also als ganzes bewegt; denn wenn die Bewegung das eine der Jonten stärker beeinflusste als das andere, so müsste in jedem Falle die Ueberführungszahl des Kation's zu-

*) Die Literatur dieses Gegenstandes findet sich bei G. Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., **1**, 576.

) Pogg. Ann. 1856, **98, 8 ff.

nehmen. Erscheinen demnach beide Bewegungen, die der ganzen Lösung und die der Jonten, von einander unabhängig, so bleiben sie doch unter gleichen äusseren Umständen im gleichen Verhältniss zu einander, da beide der Stromstärke proportional sind.

Dass die Bewegung der genannten Flüssigkeit zu den den Strom erregenden Kräften in wesentlicher, ursächlicher Beziehung steht, erhellt ganz besonders aus der Beobachtung von Quincke*), nach welcher, wie der elektrische Strom die Flüssigkeit durch eine poröse Wand treibt, so umgekehrt, wenn Flüssigkeit durch eine solche Wand gepresst wird, ein elektrischer Strom von gleicher Richtung entsteht.

Auf derselben Ursache beruht wahrscheinlich eine Erscheinung, welche von Helmholtz**) aus theoretischen Gründen erschlossen und auf dessen Anregung von James Moser***) experimentell gefunden wurde, nämlich die Entstehung eines Stromes bei der Berührung eines Metalles mit zwei verschieden concentrirten unter einander verbundenen Lösungen eines seiner eigenen Salze. Werden zwei mit verschieden concentrirten Lösungen, z. B. von Zinkvitriol, gefüllte Gefässe durch einen Heber verbunden und in jedes Gefäss eine von zwei vollkommen gleichen, unter einander metallisch verbundenen Zinkplatten eingesenkt, so geht ein elektrischer Strom durch die Flüssigkeit von der verdünnten zur concentrirten Lösung und von dieser durch das Metall zurück, also in derselben Richtung, in welcher die Diffusion das Wasser bewegt. Auf die Kathode wird Zink niedergeschlagen, während sich gleichviel von der Anode auflöst. Die Summe der Wärmetönungen der eigentlich chemischen Umsetzungen in diesem Elemente ist folglich Null; die zur Bewegung der Elektricität erforderliche Arbeit wird von der Diffusion geleistet. Wir dürfen nach diesen verschiedenen Beobachtungen vermuthen, dass die Strömung des Wassers stets neben der der Elektricität stattfindet und nur darum nicht immer bemerkt wird, weil meistens ein Rückfluss der Flüssigkeit eintreten kann. Ob auch die Masse eines geschmolzenen Elektrolyten neben den Jonten bewegt wird, ist zur Zeit nicht bekannt, aber keineswegs unwahrscheinlich.

In einer Lösung ist die Elektrolyse jedenfalls ein ziemlich verwickelter Vorgang, da sich die Lösung als ganzes bewegt und ausserdem noch die Jonten nach entgegengesetzten Richtungen.

---

*) Pogg. Ann. 1859, **107**, 1; 1860, **110**, 38.

) Wied. Ann. 1878, **3, 201.

***) Wied. Ann. 1878, **3**, 216.

§ 297.

Da die Bewegung der Elektricität an die der Jonten gebunden ist, so hat sie alle Hindernisse zu überwinden, welche der Ortsveränderung der Jonten sich entgegenstellen. Es wird demnach die Leitungsfähigkeit eines Elektrolyten um so grösser sein, je leichter beweglich die Theilchen sind, in welche er zerfällt; oder der Leitungswiderstand um so grösser, je geringere Beweglichkeit dieselben besitzen. Weil aber die Elektrolyse in der Bewegung beider Jonten besteht, so wird auch die Leitungsfähigkeit von der Natur beider in der Art abhängen, dass sie durch die Summe ihrer mittleren Geschwindigkeiten bestimmt wird. Dies ergeben in der That die Beobachtungen, besonders die von F. Kohlrausch*), welcher die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Stoffe systematisch gründlich untersucht hat. Durch Zuhülfenahme der Hittorf'schen Bestimmungen der Ueberführungszahlen**) vermochte er aus den beobachteten Leitungsvermögen die Geschwindigkeiten der einzelnen Jonten einer grossen Zahl von Elektrolyten herzuleiten.

Für verdünnte Lösungen kann die, nach beliebigem Maasse gemessene Constante der Leitungsfähigkeit, k, der Concentration, d. i. der in der Volumeinheit enthaltenen Anzahl m elektrolytischer Aequivalente genau oder doch sehr nahe proportional gesetzt werden, also:

$$k = m \cdot \lambda ,$$

wo der Factor λ nach Kohlrausch als das „specifische molekulare Leitungsvermögen" bezeichnet wird. Dasselbe lässt sich als die Summe

$$\lambda = u + v$$

zweier den Einzelgeschwindigkeiten der Jonten proportionaler Grössen u und v darstellen, deren Verhältniss zu der Hittorf'schen Ueberführungszahl n durch die Proportion

$$u : v = 1 - n : n$$

ausgedrückt wird. Aus dieser folgt:

$$n = \frac{v}{u+v} , \qquad 1 - n = \frac{u}{u+v} .$$

---

*) Wied. Ann. 1879, **6**, 1 und 146 ff.

**) S. o. § 295.

und m experimentell bestimmbar sind, so lassen sich die
ndigkeiten aller Jonten nach einem und demselben Maasse

$$= (1-n)\frac{k}{m} = (1-n)\lambda, \qquad v = n\frac{k}{m} = n\lambda .$$

f Grund der anderweit ermittelten Beziehungen der elek-
Maasseinheiten, auch nach absolutem Maass ausdrücken.

dem Kohlrausch nach diesen Formeln die Beweglichkeit
en für Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide, Hydrate,
, Nitrate und Acetate der Alkalimetalle, einschliesslich des
ums, des Wasserstoffes, des Silbers, der Metalle der alka-
Erden und einiger schweren Metalle berechnete, erhielt er
einzelnen, an ganz verschiedenen Körpern angestellten
tungen überraschend gut übereinstimmende Zahlen für die
chkeit der Jonten, deren Mittelwerthe, in der von Kohl-
benutzten Einheit ausgedrückt, in nachstehender Tafel
engestellt sind.

Kationten	u. 10^7	Anionten	v. 10^7
H	278	OH	141*
Li	21*	F	30
Na	31*	Cl	49*
K	48*	Br	53
NH_4	47	J	53*
Ag	40	CN	50
$\frac{1}{2}Mg$	23	NO_3	46
$\frac{1}{2}Ca$	26	ClO_3	40
$\frac{1}{2}Sr$	28	$C_2H_3O_2$	23
$\frac{1}{2}Ba$	29		
$\frac{1}{2}Cu$	29		
$\frac{1}{2}Zn$	20		

 mit einem * versehenen Zahlen wurden von J. Kuschel sehr nahe
funden. (Wied. Ann. 1881, **13**, 289.)

urden mit Hülfe dieser Mittelwerthe das Leitungsvermögen
Ueberführungszahlen rückwärts berechnet, so ergab sich
meisten Fällen eine sehr gute, in anderen eine wenigstens
nahe Uebereinstimmung mit den Beobachtungen.

Die Geschwindigkeiten zeigen eine sehr deutliche Abhängigkeit von der Grösse des Atomgewichtes, mit dem sie in allen untersuchten Familien zunehmen:

$$\underrightarrow{Li\,,\, Na\,,\, K;} \qquad \underrightarrow{Mg\,,\, Ca\,,\, Sr\,,\, Ba;} \qquad \underrightarrow{F,\, Cl\,,\, Br\,,\, J\,.}$$

Wie die Alkalimetalle eine grössere Beweglichkeit besitzen als die ihnen aequivalenten Quantitäten der alkalischen Erdmetalle, so bewegen sich auch die mit ihnen zur selben Familie gehörigen Schwermetalle *Cu*, *Ag* schneller als das den Erdmetallen sich anschliessende Zink.

Das dem Kalium isomorphe Ammonium hat fast genau dieselbe Beweglichkeit wie jenes.

Die mit den Salzen zweibasischer Säuren, der Schwefelsäure und Oxalsäure, angestellten Versuche ergaben dagegen erheblich andere Zahlen, ohne dass es zur Zeit möglich wäre, diese Abweichungen zu erklären. Für Schwefelsäure und ihre Salze wurden nachstehende Werthe gefunden:

	$\lambda \,.\, 10^7$	n	$u \,.\, 10^7$	für:	$v \,.\, 10^7$	für:
$\frac{1}{2} H_2\ SO_4$	206	0,20	164,8	$\frac{1}{2} H_2$	41,2	$\frac{1}{2} SO_4$
$\frac{1}{2} Na_2 SO_4$	63	0,63	23,3	$\frac{1}{2} Na_2$	39,7	"
$\frac{1}{2} K_2\ SO_4$	79	0,50	39,5	$\frac{1}{2} K_2$	39,5	"
$\frac{1}{2} Mg\ SO_4$	37	0,63	13,7	$\frac{1}{2} Mg$	20,9	"
$\frac{1}{2} Cu\ SO_4$	33	0,64	11,9	$\frac{1}{2} Cu$	21,1	"
$\frac{1}{2} Zn\ SO_4$	34	0,64	12,2	$\frac{1}{2} Zn$	21,8	"

Die Beweglichkeit des Wasserstoffes und der Metalle erscheint hier erheblich kleiner als bei der Elektrolyse der Salze einbasischer Säuren, und zwar

für K im Verhältniss: $40 : 48 = 1 : 1{,}20$
" Na " " $23 : 31 = 1 : 1{,}35$
" $\frac{1}{2} Mg$ " " $14 : 23 = 1 : 1{,}64$
" $\frac{1}{2} Zn$ " " $12 : 20 = 1 : 1{,}67$
" H " " $165 : 278 = 1 : 1{,}68$
" $\frac{1}{2} Cu$ " " $12 : 29 = 1 : 2{,}15.$

Nach diesen Zahlen ist für jedes dieser Kationten die Beweglichkeit um so mehr verringert, je weniger positiv es ist. Ob in diesem Verhältniss eine Gesetzmässigkeit liegt, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden.

In den Salzen der ebenfalls zweibasischen Kohlensäure haben nach Kuschel*) die Alkalimetalle, mit Ausnahme des Lithiums, dieselbe Beweglichkeit wie in den Salzen einbasischer Säuren; die von CO_3 ist nach demselben Autor $= 29$.

Für die einwerthigen Metalle könnte man den Unterschied der Beweglichkeit nach Kohlrausch etwa so deuten, dass nach der Abscheidung aus der Verbindung mit einwerthigen Anionten die Metalle als einzelne Atome K u. s. w., bei der Elektrolyse der Sulfate aber als Doppelatome, K_2 u. s. w., und daher langsamer wanderten. Indessen ergab sich für einwerthige Anionten, wie z. B. Cl, kein Unterschied der Beweglichkeit, mochten sie aus Verbindungen mit einwerthigen oder zweiwerthigen Metallen abgeschieden werden, wogegen SO_4 als Anion, wie vorstehende Tafel zeigt, nur halb so schnell sich bewegt, wenn das Kation ein zweiwerthiges, als wenn es ein einwerthiges Metall ist. Kohlrausch**) weist darauf hin, dass auch sonst mancherlei Gründe einen Unterschied der Constitution zwischen den Sulfaten ein- und zweiwerthiger Metalle wahrscheinlich machen***). Nach den wenigen vorliegenden Versuchen scheinen die Oxalate sich den Sulfaten ähnlich zu verhalten.

§ 298.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Bestimmung der Beweglichkeit mit einer ziemlich grossen Unsicherheit behaftet bleibt, wo O oder H oder beide als Jonten auftreten, da die Ueberführungszahl dieser Elemente des Wassers in wässriger Lösung natürlich nicht bestimmt werden und daher auch nicht sicher festgestellt werden kann, wie der Elektrolyt zerlegt wird. In Folge dessen sind die Ansichten getheilt über die Elektrolyse z. B. der Schwefelsäure, der Alkalihydrate und anderer Wasserstoffverbindungen.

Macht man, wie oben geschehen, die Annahme, die Schwefelsäure werde nach dem Schema:

$$H_2 \mid SO_4 = H_2 \mid SO_3O$$

zerlegt, so ist für das Anion SO_4 die Ueberführungszahl $n = 0{,}20$.

---

*) Wied. Ann. 1881, **13**, 297.

**) A. a. O. S. 179.

***) S. a. oben § 179, S. 376.

Unter den ebenfalls zulässigen Annahmen, die Elektrolyse geschehe nach einem der Schemata:

$$H \mid HSO_4, \quad H_4 \mid SO_5 \text{ oder } H_6 \mid SO_6 \text{ (Bourgoin)},$$

hat man dagegen:

$$n = 0{,}10, \quad n = 0{,}40 \text{ oder } n = 0{,}60;$$

denn im ersten dieser drei Fälle ist jedes übergeführte SO_3 aequivalent nicht H_2, sondern H_1, im zweiten dagegen aequivalent H_4 und im letzten H_6. Da aber auch λ mit dem elektrolytischen Aequivalentgewichte der Verbindung veränderlich ist, so ergiebt sich zwar für das Anion dieselbe Geschwindigkeit, für den Wasserstoff aber eine sehr verschiedene, nämlich:

	$\lambda . 10^7$	n	$u . 10^7$	für:	$v . 10^7$	für:
(H, HSO_4)	412	0,10	370,8	H	41,2	SO_4H
$\frac{1}{2}(H_2, SO_4)$	206	0,20	164,8	$\frac{1}{2}H_2$	41,2	$\frac{1}{2}SO_4$
$\frac{1}{4}(H_4, SO_5)$	103	0,40	61,8	$\frac{1}{4}H_4$	41,2	$\frac{1}{4}SO_5$
$\frac{1}{6}(H_6, SO_6)$	68,7	0,60	27,4	$\frac{1}{6}H_6$	41,2	$\frac{1}{6}SO_6$

Aehnlich erhält man für H und O verschiedene Beweglichkeiten, je nachdem man annimmt, die Elektrolyse der Alkalihydrate geschehe nach

$$K \mid OH \quad \text{oder} \quad KH \mid O;$$

die der Wasserstoffsäuren in verdünnter Lösung nach:

$$H \mid Cl \quad \text{oder} \quad H_2 \mid ClO$$

u. dgl. m. Für die Alkalihydrate hat jedoch die erstere Formel, wie Kuschel a. a. O. S. 301 hervorhebt, mehr Wahrscheinlichkeit für sich, weil an einer Kathode von Quecksilber, welche das Metall auflöst, nach Seebeck kein Wasserstoff sich entwickelt.

§ 299.

Eine andere Unsicherheit bleibt in der Bestimmung der Beweglichkeit einiger Metalle, deren Salze, wie zuerst Hittorf*) beobachtete, in concentrirter Lösung für die Ueberführungszahl des Anion

$$n > 1, \text{ ja sogar z. Th. } n > 2$$

ergeben, während doch, selbst wenn das Kation sich gar nicht bewegte, die Ueberführungszahl n höchstens der Einheit gleich,

*) Pogg. Ann. 1859, **106**, 542 ff.

d. h. die übergeführte Menge der an der Elektrode abgeschiedenen gleich werden könnte. Da sie grösser als diese, folglich $(1-n)$ negativ sich ergab, so schloss Hittorf, dass diese Salze, insbesondere die Jodide und Chloride des Kadmiums und des Zinkes, in concentrirter Lösung nicht nach dem gewöhnlichen Schema: $Cd \mid J_2$, sondern nach:

$$Cd \mid CdJ_4 = Cd \mid CdJ_2\,,\, J_2$$

und in concentrirter alkoholischer Lösung sogar nach:

$$Cd \mid Cd_2J_6 = Cd \mid 2\,CdJ_2\,,\, J_2$$

also analog den Doppelsalzen:

$$K_2 \mid CdJ_4 = K_2 \mid CdJ_2\,,\, J_2$$

zersetzt werden.

Er machte zugleich darauf aufmerksam, dass mit der Ver dünnung der Lösung, ebenso wie bei den Doppelsalzen, n rasch kleiner wird, weil durch das Wasser die doppelten mehr und mehr in einfache Molekeln zerlegt werden.

Zur weiteren Aufklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens hat kürzlich Grotrian*) die Leitungsfähigkeit einiger anderer Kadmiumsalze bestimmt und mit Hülfe der anderweit ermittelten Beweglichkeit der Anionten die des Cd berechnet. Er erhielt sehr verschiedene Werthe für dieselbe, wenn er in der Rechnung den Salzen die gewöhnlichen Molekulargewichte, dagegen eine ziemlich gute Uebereinstimmung, wenn er verschiedene Multipla derselben als die elektrolytisch zersetzten Quantitäten betrachtete.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Kadmiumsalze**) ist darum besonders beachtenswerth, weil es zeigt, dass die gewöhnlich als Anionten auftretenden Atomgruppen unter Umständen andere mit sich führen können, welche keine Elektricität zur Elektrode bringen. Finden wir aber hier Anionten, welche aus einem activen, d. h. Elektricität übertragenden, und einem passiven, nur mitgeführten Theile bestehen, so liegt die Frage nahe, ob dies nicht vielleicht ein häufiger vorkommender Fall sei. Wie die Ueberführungszahl des Jodkadmiums ist auch die vieler anderer Elektrolyte mit der Concentration der Lösung stark veränderlich; die der Schwefelsäure z. B. in concentriter Lösung mehr als doppelt so gross als in der

*) Wied. Ann. 1883, **18**, 177 ff.

**) Dasselbe hängt vielleicht zusammen mit den in § 224, S. 451, besprochenen Unregelmässigkeiten der Neutralisations- und Bildungswärme der Kadmiumverbindungen.

mässig verdünnten. Es liegt nahe, anzunehmen, dass in jener ein Aequivalent elektrolysirt, ein anderes nur mitgeführt werde:

$$\overset{+}{H_2} \mid \overset{-}{SO_4}\,,\ H_2SO_4\,.$$

Verfolgt man diesen Gesichtspunkt weiter, so erscheint es fraglich, ob die Gruppe SO_4 das wirkliche Anion sei, oder nicht vielmehr diese Rolle einzig dem elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffatome zukomme, von welchem das Radical SO_3 nur mitgeführt werde:

$$\overset{+}{H_2} \mid \overset{-}{O}\,,\ SO_3\,.$$

Diese Auffassung würde u. a. die sonst etwas auffällige Thatsache begreiflich machen, dass von manchen mehrbasischen Sauerstoffsäuren, z. B. den verschiedenen Phosphorsäuren, mit einem Aequivalente Sauerstoff, also auch mit einem Aequivalente negativer Elektricität, sehr verschiedene Mengen zur Anode wandern, je nach dem Grade ihrer Sättigung durch positive Metalle. Die Elektrolyse der von Hittorf*) untersuchten Phosphate:

$$\overset{+}{Na} \mid \overset{-}{PO_3}\,; \qquad \overset{+}{Na_4} \mid \overset{-}{P_2O_7}\,; \qquad \overset{+}{Na} \mid \overset{-}{H_2PO_4}\,; \qquad \overset{+}{Na_2} \mid \overset{-}{HPO_4}$$

(Metaphosphat) (Pyrophosphat) (Orthophosphate)

stellt sich einheitlicher dar:

$$\begin{matrix}\overset{+}{Na} \mid PO_2\,,\overset{-}{O}\,; \\ Na \mid PO_3\end{matrix} \quad \overset{+}{Na_4} \mid P_2O_5\,,\overset{-}{O_2}\,; \quad \begin{matrix}\overset{+}{Na} \mid H_2PO_3\,,\overset{-}{O}\,; \\ Na \mid H_2PO_4\end{matrix} \quad \overset{+}{Na_2} \mid HPO_3\,,\overset{-}{O},$$

wo immer der dem stromabwärts gehenden Natrium aequivalente Sauerstoff als Träger der negativen Elektricität erscheint, welche andere Atome er auch mit sich führen möge. Ebenso wird die Elektrolyse des gelben und rothen Chromates:

$$\overset{+}{K_2} \mid CrO_3\,,\ \overset{-}{O} \qquad \overset{+}{K_2} \mid Cr_2O_6\,,\ \overset{-}{O}\,.$$

Ist diese den ältesten Vorstellungen von der Elektrolyse nahekommende Auffassung zulässig (und ich glaube, dass sie es ist), so können wir die nur mitgeführten Radicale oder Atomgruppen mit einem alten, einst von Gerhardt eingeführten Ausdrucke als „Paarlinge (copules)" der eigentlichen Anionten bezeichnen. Es erwächst dann die Aufgabe, in der Masse des ganzen stromaufwärts geführten Theiles den Träger der Elektricität zu ermitteln.

*) Pogg. Ann. 1859, **106**, 404 ff.

§ 300.

Da als Kationten meist einzelne Metallatome auftreten, so scheint bei diesen eine solche Mitführung zunächst ausgeschlossen. Indessen giebt es doch eine Reihe von Fällen, in welchen sie bei Kationten angenommen werden kann. So kann man zunächst die bei der Elektrolyse der Salze des Ammoniums, seiner Substitutionsprodukte, der Amine, der Alkaloide u. s. w. neben Wasserstoff an der Kathode auftretenden Basen als solche mitgeführte Stoffe betrachten. Unzulässig erscheint eine solche Auffassung keineswegs; sie würde sich vielmehr sogar durch Einfachheit empfehlen. Denn wenn z. B. die salzsauren Salze des Ammoniums, des Aethylamines, des Morphines in der Elektrolyse nach dem Schema:

$$\overset{+}{NH_4} \,\Big|\, \overset{-}{Cl}\,, \qquad \overset{+}{NH_3C_2H_5} \,\Big|\, \overset{-}{Cl}\,, \qquad \overset{+}{NC_{17}H_{20}O_3} \,\Big|\, \overset{-}{Cl}$$

zerlegt werden, so erscheinen ihre Kationten als sehr verschieden zusammengesetzte Atomgruppen. Betrachten wir aber nur den an der Kathode freiwerdenden Wasserstoff als den Träger der Elektricität, den Stickstoff aber und die mit ihm verbundenen Atome als lediglich mitgeführt, so erscheint die Elektrolyse der drei Salze unter einheitlichem Gesichtspunkte:

$$\overset{+}{H}, NH_3 \,\Big|\, \overset{-}{Cl}\,, \qquad \overset{+}{H}, NH_2C_2H_5 \,\Big|\, \overset{-}{Cl}\,, \qquad \overset{+}{H}, NC_{17}H_{19}O_3 \,\Big|\, \overset{-}{Cl}\,.$$

Analog könnte man auch annehmen, dass die wechselnde elektrolytische Aequivalenz mancher Metalle, wie z. B. des Kupfers und des Quecksilbers nur scheinbar sei und durch Mitführung erzeugt werde. Darnach würde z. B. die Elektrolyse der beiden Chlorverbindungen des Kupfers durch die Schemata:

$$\underset{\text{(Chlorid)}}{\overset{+}{Cu} \,\Big|\, \overset{-}{Cl_2}} \qquad\qquad \underset{\text{(Chlorür)}}{\overset{+}{Cu}, Cu \,\Big|\, \overset{-}{Cl_2}}$$

dargestellt werden, und beide sich nur dadurch unterscheiden, dass das als Träger der Elektricität fungirende *Cu*-atom im Chlorüre noch ein zweites, indifferentes mitführte.

Wenn uns Betrachtungen dieser Art nicht nur zulässig, sondern in mancher Hinsicht empfehlenswerth erscheinen, so dürfen wir andererseits nicht verkennen, dass sie viel Willkür zulassen. Sehen wir von zwei einwerthigen Kupferatomen eines als indifferenten Paarling an, so können wir das gleiche beim Silber, bei den

Alkalimetallen u. s. w. thuen. Geschähe demnach auch die Elektrolyse z. B. des Chlorsilbers nach dem Schema:

$$\overset{+}{Ag}\,,\ Ag \,\Big|\, \overset{-}{Cl_2}\,,$$

so würde damit zwar die auffällige Thatsache, dass einwerthige Atome nur halb soviel Elektricität zu transportiren vermögen als zweiwerthige, während für die Aufnahme der Wärme beide gleichwerthig sind, in gewisser Weise beseitigt; aber die Elektrolyse der Salze dreiwerthiger Metalle, wie *Al* und *Fe*, würde so verwickelte Annahmen erforderlich machen, dass die Vorzüge dieser Auffassungsweise durch mancherlei Nachtheile aufgewogen würden. Immerhin wird man die Möglichkeit im Auge behalten müssen, dass wenigstens in vielen Fällen die Jonten aus einem activen, Elektricität übertragenden und einem indifferenten, nur mitgeführten Theile oder Paarlinge bestehen können.

§ 301.

Ist schon der thatsächliche Verlauf der Elektrolyse vielfachen Zweifeln ausgesetzt, so ist das eigentliche Wesen dieses Vorganges noch mehr in Dunkel gehüllt, das noch keine der bisher aufgestellten Theorien völlig zu erhellen vermocht hat, wenn auch verschiedene frühere Auffassungen als unhaltbar erkannt und damit einem besseren Verständnisse der Boden geebnet wurde.

Die frühere Annahme, dass die Zerlegung der Elektrolyte in der Art durch die Elektricität bewirkt werde, dass diese die Affinität überwinde, wurde von Hittorf*) als unzutreffend bestritten und von Clausius in seiner vom Gesichtspunkte der kinetischen Theorie ausgehenden Abhandlung: „Ueber die Elektricitätsleitung in Elektrolyten“**) von Grund aus widerlegt. Wäre jene Annahme zulässig, so könnte innerhalb des Elektrolyten gar keine Zersetzung, folglich auch keine Leitung stattfinden, so lange die wirksame elektrische Kraft unterhalb derjenigen Stärke bliebe, welche der Affinität das Gleichgewicht zu halten vermöchte; es müsste aber plötzlich eine sehr bedeutende Zersetzung, also ein starker Strom eintreten, sobald die elektrische Kraft grösser geworden wäre als die der Affinität. Diese Folgerung widerspricht aber vollständig

*) Pogg. Ann. 1856, **98**, 15.

) Daselbst 1857, **101, 338; Ges. Abh. 1867, **2**, 202.

der Erfahrung, welche lehrt, dass die elektrolytische Leitung schon bei der allergeringsten elektromotorischen Kraft beginnt und einen dauernden, dem Ohm'schen Gesetze folgenden Strom erzeugt, vorausgesetzt nur, dass die diesem entgegenwirkende, durch ihn selbst erzeugte Polarisation der Elektroden aufgehoben wird. Jener alten Annahme steht auch die Wahrnehmung, welche Berzelius zum Widerspruche gegen Faraday's Gesetz der Elektrolyse veranlasste, entgegen, dass zur Zerlegung je eines Aequivalentes jeder beliebigen Verbindung stets dieselbe Elektricitätsmenge erfordert wird, ganz unabhängig von der Stärke der zu überwindenden Affinitäten. Dieser von Berzelius erhobene Widerspruch war in so weit berechtigt, als in der That mit seiner damaligen Ansicht von der Ueberwindung der Verwandtschaft durch elektrische Anziehung die Faraday'sche Entdeckung unvereinbar ist; aber statt der von Berzelius behaupteten Unrichtigkeit des Faraday'schen Gesetzes folgt daraus vielmehr nur die Unhaltbarkeit der Berzelius'schen Auffassung des Vorganges und die Nothwendigkeit der Annahme, dass nicht die Trennung, sondern nur die Fortbewegung der Jonten in bestimmter Richtung das Werk der Elektricität sei, die Zerlegung aber durch eine andere Ursache bewirkt werden müsse.

§ 302.

Diese Ursache der Trennung der Jonten findet Clausius in den lebhaften Bewegungen der Theilchen, der Molekeln wie der Atome, welche eine Dissociation der Verbindung zu erzeugen streben, so dass nur dissociirbare Stoffe Elektrolyte sein können. Es ist aber für das Zustandekommen der Elektrolyse nicht nothwendig, dass diese Dissociation bis zur vollständigen Trennung und Isolirung der Bestandtheile gehe, sondern es genügt schon, dass beim Zusammenstosse zweier Theilchen sie manchmal ihre Bestandtheile austauschen, so dass diese sich, wenn auch nur ganz kurze Zeit, von einander getrennt bewegen können, bevor jeder von ihnen wieder mit einem anderen, durch seine oder eines anderen Wirkung ebenfalls isolirten, sich zu vereinen Gelegenheit findet. Dieses sporadische Auftreten isolirter Theilmolekeln kommt nicht zur Wahrnehmung, so lange dieselben gleichförmig durch die ganze Masse des Elektrolyten vertheilt sind, sondern erst, wenn sie durch eine äussere Einwirkung, die einen hier, die anderen dort in grösserer Masse angesammelt werden.

Diese von Clausius entwickelte Auffassung begegnete sich mit der von Williamson*) schon früher zur Erklärung der Aetherbildung und anderer chemischer Umsetzungen benutzten Vorstellung vom Zustande gemischter Flüssigkeiten, welche seither eine der Grundlagen der jetzt allgemein angenommenen kinetischen Theorie der chemischen Vorgänge geworden ist. Dieses Zusammentreffen der Ansichten zweier Forscher, welche durchaus unabhängig von einander von ganz verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend die Erklärung auf den ersten Blick scheinbar gar nicht zusammenhängender Erscheinungen suchten, kann nur als eine Gewähr der Berechtigung der von ihnen vertretenen Ansichten aufgefasst werden.

§ 303.

Zur Erklärung der Elektrolyse war nun weiter die Annahme erforderlich, dass beim Zerfalle jeder Molekel der eine Theil eine bestimmte, stets gleiche Menge positiver, der andere eine aequivalente Quantität negativer Elektricität mit sich führe, die entweder schon vor der Trennung jedem der beiden Theile anhafte oder erst im Augenblicke der Trennung erregt werde. Diese elektrische Ladung kann ebenso wenig wie der Zerfall beobachtet werden, so lange an jeder Stelle des Elektrolyten sich ebenso viel positiv wie negativ geladene Theilchen befinden. Die Annahme derselben erscheint aber nothwendig zum Verständniss der Thatsache, dass mit jedem Aequivalente der Jonten eine ganz bestimmte Quantität Elektricität sich bewegt. Als Ursache dieser einander entgegengesetzten Bewegungen der Jonten und der ihnen anhängenden Elektricitäten betrachtet Clausius die freie Elektricität, welche nach Kirchhoff auf der Oberfläche der Strombahn, aber nicht im Innern derselben vorhanden ist, und deren Wirkung, so weit man sie unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen mit der Rechnung hat verfolgen können, in allen Punkten eines und desselben gegen die Stromesrichtung senkrechten Querschnittes gleich ist, wie es die Geltung des Ohm'schen Gesetzes verlangt.**)

Nach dieser Vorstellung unterscheidet sich die Elektricitätsleitung in Elektrolyten von der in metallischen Leitern dadurch, dass bei dieser die Elektricitäten von Theilchen zu Theilchen getrieben werden, während diese in ihrer Lage verharren, bei jener

---

*) Lieb. Ann. 1851, **77**, 37; vergl. a. Clausius, Ges. Abh. **2**, 1867, 214.

) Vergl. Clausius, Pogg. Ann. 1858, **103, 525; Hittorf's Einwürfe gegen diese Auffassung: ibid. 1858, **103**, 53 und 1859, **106**, 583.

aber mit den Elektricitäten zugleich die Theilmolekeln oder Jonten sich bewegen, an denen sie haften.*) In beiden Arten der Leitung sind stets an jeder Stelle im Inneren der Strombahn ebenso viel positive wie negative Theilchen vorhanden, welche sich in entgegengesetzter Richtung bewegen.

An den Elektroden aber, wo die eine Art der Leitung in die andere übergeht, trennt sich die mitgeführte Elektricität von den Jonten, indem diese abgeschieden werden, oder, was auf das gleiche hinauskommt, die sich abscheidenden Jonten erhalten von den Elektroden eine der ihrigen gleiche aber entgegengesetzte Menge Elektricität, so dass sie unelektrisch werden. Bildlich lässt sich die Sache also etwa so darstellen, dass die Elektricitäten von den Elektroden auf die diese berührenden Jonten, wie auf Schiffe, die alle die gleiche Ladung zu fassen vermögen, übergehen und von diesen durch das Meer des Elektrolyten geführt werden. Man darf sich dies aber nicht etwa so denken, dass die Bewegung an den Elektroden begönne, sondern man hat sich dieses Meer mit Schiffen beiderlei Ladung ganz bedeckt zu denken, welche alle gleichzeitig, die einen stromauf-, die anderen stromabwärts in Bewegung gesetzt werden. Da an der Kathode in gleicher Zeit genau so viele Schiffe anlegen, wie an der Anode und dort genau so viel positive wie hier diese negative Elektricität ausladen, so bleiben stets ebenso viel positiv wie negativ geladene unterweges, d. h. im Innern des Elektrolyten tritt keine freie Elektricität auf.

Dass nach dieser Vorstellung positiv und negativ geladene Theilchen sich an einander vorbeibewegen, ohne sich gegenseitig zu neutralisiren, bildet eine wohl nur in der Mangelhaftigkeit unserer Vorstellung vom Wesen der strömenden Elektricität beruhende Schwierigkeit, die ja in gleicher Weise auch für den metallisch geleiteten Strom besteht, mag man nun eine oder zwei Elektricitäten annehmen.

Wenn in den Elektrolyten die Elektricität sich nur mit den Jonten bewegt, so ist doch ein Uebergang derselben von einer Theilmolekel auf eine andere nicht ausgeschlossen. Vielmehr wird durch zahlreiche Beobachtungen nachgewiesen, dass dieser Uebergang allemal stattfindet, wenn mehre Elektrolyte in unmittelbarer Berührung hinter einander in dieselbe Strombahn eingeschaltet sind. Wird z. B. ein Strom durch die Lösung eines Barytsalzes und dann

---

*) wie oben, § 293, erwähnt wurde, kommen beide Vorgänge neben einander vielleicht in den Schwefelmetallen vor.

durch die eines beliebigen Sulfates geleitet, so entsteht aus dem *Ba* als Kation und dem Sulfate an der Grenze beider Flüssigkeiten ein Niederschlag von $BaSO_4$, z. B.:

$$Cl_2 \mid Ba + SO_4 \mid K_2 = Cl_2 \mid + BaSO_4 + \mid K_2 \,,$$

so dass die vom *Ba* mitgeführte Elektricität vom K_2 übernommen und weiter geführt wird. Wir dürfen darnach annehmen, dass eine solche Uebertragung auch da stattfinden kann, wo wir sie nicht durch die Entstehung eines Niederschlages, einer Färbung oder andere Erscheinungen bestimmt nachweisen können. Sie scheint aber nur so vor sich zu gehen, dass das mit Elektricität beladene Jon eine mit ihm zusammentreffende Molekel zerlegt, sich mit deren einem Theile verbindet, während der andere die übernommene Elektricität weiter befördert. Es ist sogar wahrscheinlich, dass dieser Vorgang sehr häufig stattfindet, vielleicht öfter als dass eine elektrische Theilmolekel an einer vollständigen Molekel sich vorbei bewegt. Jedenfalls aber ist der Weg, den die Elektricität beim Uebergange von einem Theilchen auf das andere zurücklegt, sehr klein gegen den, welchen sie mit einer Theilmolekel zusammen durchläuft.

§ 304.

Dass die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte in sehr nahem Zusammenhange mit der Beweglichkeit ihrer Molekeln steht, ergiebt sich auch in sehr deutlicher Weise aus den Untersuchungen von G. Wiedemann*), O. Grotrian**), F. Kohlrausch***) und C. Stephan†) über die Beziehungen zwischen der inneren Reibung oder der „Zähigkeit“ der Flüssigkeiten und ihrem elektrolytischen Leitungsvermögen. Dieselben zeigen nicht nur, dass im allgemeinen die Leitungsfähigkeit um so grösser ist, je geringer die Reibung, also je grösser die Beweglichkeit der Theilchen oder die „Fluidität“ ist, sondern auch, dass Leitungswiderstand und Reibungswiderstand Grössen gleicher Ordnung sind und in nahezu oder völlig gleichen Verhältnisse mit steigender Temperatur abnehmen.

Dieselbe nahe Beziehung zwischen Leitungsfähigkeit und Beweglichkeit folgt auch aus der von J. H. Long††) gemachten

*) Pogg. Ann. 1856, **99**, 228.
) Pogg. Ann. 1876, **157, 130; 1878, **160**, 238; Wied. Ann. 1879, **8**, 529.
***) Wied. Ann. 1879, **6**, 207.
†) Wied. Ann. 1882, **17**, 673.
††) A. d. S. 322 a. a. O.

Beobachtung, dass Diffusionsgeschwindigkeit und Leitungsvermögen einander ungefähr parallel gehen, die unter gleichen äusseren Umständen schneller diffundirende Substanz also auch in der Regel die besser leitende ist. In nachstehender Tafel sind die den Diffusionsgeschwindigkeiten proportionalen auf S. 322 unter *n* in Spalte IV aufgeführten Zahlen mit den von Kohlrausch

		n	λ	$n:\lambda$
Jodkalium	$K\,J$	823	103	8,0
Bromkalium	$K\,Br$	811	104	7,8
Chlorkalium	$K\,Cl$	803	97	8,3
Chlorammonium	$N\,H_4\,Cl$	689	95	7,3
Jodnatrium	$Na\,J$	672	84	7,6
Bromammonium	$N\,H_4\,Br$	629	103	6,1
Chlornatrium	$Na\,Cl$	600	81	7,4
Chlorlithium	$Li\,Cl$	541	70	7,7
Bromnatrium	$Na\,Br$	509	81	6,3
Ammoniumnitrat	$NH_4\,NO_3$	680	93	7,3
Kaliumnitrat	$K\,NO_3$	607	92	6,7
Natriumnitrat	$Na\,NO_3$	524	76	6,9
Lithiumnitrat	$Li\,NO_3$	512	—	—

bestimmten Werthen des Leitungsvermögens λ zusammengestellt und in der letzten Spalte die Verhältnisszahlen beider beigefügt. Letztere zeigen, dass zwar eine angenäherte, jedoch keine genaue Proportionalität zwischen n und λ stattfindet, wie das auch nicht wohl anders sein kann, da die Leitungsfähigkeit von der Beweglichkeit der Theilmolekeln abhängt, die Diffusionsgeschwindigkeit dagegen für die ungetheilten Molekeln gilt und zwar angenähert, jedoch nicht nothwendig genau dem Mittelwerthe aus den Beweglichkeiten beider Theile proportional sein wird.

Auch dieser nahe Zusammenhang der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Leitungsfähigkeit spricht für die in § 301 gezogene Folgerung, dass nicht die Trennung, sondern nur die Fortbewegung der Jonten das Werk der Elektricität sei.

§ 305.

Sind in einer und derselben Lösung mehre Elektrolyte vorhanden, so dienen alle der Elektricität als Vehikel, jedoch im Verhältnisse der Anzahl ihrer in der Lösung vorhandenen Aequivalentgewichte und, so weit die wenigen bisher angestellten Versuche zu

entscheiden erlauben, auch ihrer Leitungsfähigkeit. Hittorf*) fand, dass bei der Elektrolyse verschiedener gemischter Lösungen von Chlor- und Jodkalium das Verhältniss der beiden Salzbilder zu einander in allen Theilen des Elektrolyten ungeändert bleibt, dieselben also im Verhältnisse der vorhandenen Aequivalentgewichte übergeführt werden. In einer Lösung, welche beide Salze in aequivalentem Verhältnisse enthielt, fanden sich beide Salzbilder nach der Elektrolyse auch im gleichen Verhältniss an der Anode vermehrt, an der Kathode vermindert; aus einer solchen, welche *3 KCl* auf *1 KJ* enthielt, wurden drei Aequivalente Chlor auf je ein Aequivalent Jod übergeführt. Da beide Salze sehr nahezu dieselbe Leitungsfähigkeit besitzen, zeigt sich in diesen Versuchen die Proportionalität der Ueberführung mit dem Gehalte der Lösung an beiden Elektrolyten sehr deutlich.

Salze verschiedener Leitungsfähigkeit gleichzeitig in derselben Lösung zu elektrolysiren hat seine experimentelle Schwierigkeit, weil die meisten derselben entweder sich mit einander umsetzen, indem sie ihre Bestandtheile austauschen, oder Doppelsalze bilden, welche elektrolytisch als einheitliche Verbindung auftreten und nur eines der Metalle zur Kathode senden, während das andere einen Theil des Anions bildet. Sicher ausgeschlossen ist beides nur bei den Salzen eines Metalles mit zwei verschiedenen Säuren, bei denen aber in der Regel die Leitungsfähigkeit nicht sehr verschieden ist. Es ist daher einigermaassen begreiflich, dass keine Versuche vorliegen, in welchen die Elektrolyse zweier gemischter verschieden gut leitender Elektrolyte genau untersucht und auch die für eine richtige Einsicht in das Wesen des Vorganges ganz unentbehrliche Ueberführungszahl bestimmt wäre. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass in einem solchen Gemische beide Elektrolyte die Elektricität im Verhältnisse der Anzahl ihrer in der Lösung enthaltenen Aequivalentgewichte aufnehmen und mit den ihren Jonten eigenthümlichen Geschwindigkeiten fortführen werden, so dass jeder Elektrolyt im Verhältnisse seiner „elektrochemischen Masse", d. i. der in der Raumeinheit enthaltenen elektrochemischen Aequivalente, und seiner Leitungsfähigkeit elektrolysirt werden wird.

§ 306.

Der elektrolytische Vorgang wird sehr häufig, man kann wohl sagen fast immer, gestört und mehr oder weniger verdeckt

*) Pogg. Ann. 1858, **103**, 47 ff.

und verdunkelt durch **secundäre Wirkungen**, welche die selbstverständlich mit freien Affinitäten begabten Jonten auf die verschiedenen Stoffe ausüben, mit welchen sie in Berührung kommen, besonders die Elektroden, den Elektrolyten, das indifferente Lösungsmittel und wohl auch auf einander. Diese Wirkungen sind mit der Strömung der Elektricität nicht nothwendig verbunden und haben mit ihr vielleicht gar nichts zu thuen. Sie erfolgen nach den gewöhnlichen Gesetzen des chemischen Umsatzes und sind einzig dadurch ausgezeichnet, dass die Jonten in statu nascendi*) sich befinden und daher besonders kräftig zu wirken geeignet sind. Diese Fähigkeit hört auf, sobald sich ihrer mehre zu in sich gesättigten Molekeln, z. B. zwei einzelne H zu H_2 vereinigen.

Diese secundären Wirkungen im einzelnen zu verfolgen würde hier nicht der Ort sein; doch scheint es der Erwähnung werth, dass dieselben den Vorgang der Elektrolyse so zu verdecken im Stande sind, dass nur die Bestimmung der Ueberführungszahlen vor den gröbsten Irrthümern zu schützen vermag. Eines der auffallendsten Beispiele eines solchen liefert die Jodsäure, HJO_3 oder besser wohl $H_2J_2O_6$, bei deren Elektrolyse durch nicht zu starke Ströme auf jedes im Silbervoltameter gefällte und gelöste Atom Silber an der Kathode $\frac{1}{5}J$ und gleichzeitig an der Anode $\frac{1}{2}O$ abgeschieden wird, so dass man früher glaubte annehmen zu müssen, es werde das Anhydrid dieser Säure, J_2O_5, und zwar nach dem Schema:

$$\overset{+}{J_2} \mid \overset{-}{O_5}$$

zersetzt, während **Hittorf****) durch Bestimmung der Ueberführungszahl den Beweis führte, dass vielmehr die Elektrolyse nach dem Schema:

$$\overset{+}{H_2} \mid \overset{-}{J_2O_5,\ O}$$

verläuft, der Jodgehalt also an der Anode vermehrt und die Jodabscheidung an der Kathode nur secundär durch den Wasserstoff nach der Gleichung:

$$5\,H_2 + H_2J_2O_6 = J_2 + 6\,H_2O$$

bewirkt wird.

Bekannt sind die zahlreichen Fälle der Elektrolyse von gemischten oder Doppelsalzen, in welchen das Kation aus der die

---

*) S. § 26, S. 63.

) Pogg. Ann. 1859, **106, 401.

Kathode umgebenden Lösung das leichter reducirbare zum Anion gehörige Metall oder auch Wasserstoff aus dem Wasser abscheidet oder Schwermetalle durch Wasserstoff secundär niedergeschlagen werden. Diese Processe werden bekanntlich mit Vorliebe zur technischen Verwendung in der Galvanoplastik benutzt, weil die primär abgeschiedenen Metalle oft krystallisirt, die secundär gefällten dagegen compact sich ablagern.

Diese secundären Wirkungen auf den Elektrolyten lassen sich in manchen Fällen dadurch vermeiden, dass man die betreffende Elektrode sehr klein macht, so dass durch die verhältnissmässig geringe dieselbe unmittelbar umgebende Schicht der Lösung viel Elektricität strömt, der Strom, wie man sagt, sehr dicht und damit mehr Metall etc. dort abgeschieden wird, als sich mit der mit ihm in Berührung kommenden Menge der Flüssigkeit umsetzen kann. Dadurch wird ein Theil des abgeschiedenen Stoffes so lange vor der Umsetzung geschützt bis er von einer nachfolgenden Quantität bedeckt und damit dauernd erhalten wird. Durch diesen Kunstgriff hat bekanntlich Bunsen selbst solche Metalle aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze abzuscheiden vermocht, welche das Wasser zersetzen.

XVI. Die Stabilität der chemischen Verbindungen.

§ 307.

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die verschiedenen Ursachen des chemischen Umsatzes erörtert wurden, sollen in diesem noch einige Betrachtungen über den Widerstand folgen, welche die verschiedenen Vereinigungen der Atome den Wirkungen jener Ursachen entgegensetzen und damit sich in ihrem Bestande erhalten. Wenn wir demnach hier von der Beständigkeit der chemischen Verbindungen reden, so kann das, streng genommen, nur in relativer Art geschehen, da eine und dieselbe Verbindung dem einen Agens gegenüber sehr widerstandsfähig sein kann, während sie von einem anderen leichter angegriffen wird. Gleichwohl ist es zulässig, auch in einem nahezu absoluten Sinne von derselben zu handeln, da in den meisten Fällen einer grossen Widerstandsfähigkeit gegen eine Wirkung wenigstens eine nicht sehr kleine gegen eine andere zur Seite zu stehen pflegt. Verbindungen, die durch mechanische Erschütterung oder durch Licht zerfallen, widerstehen meistens auch der Wirkung der Wärme nicht und werden gewöhnlich durch die Affinitäten anderer Stoffe leicht zerlegt; und andererseits sind Verbindungen, welche hohe Hitzegrade ertragen, in der Regel auch gegen andere Agentien beständig.

Vergleichen wir nun die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen chemischen Verbindungen gegen die auf ihre Umsetzung gerichteten Kräfte, so finden wir sie ganz ausserordentlich verschieden. Zwischen solchen Stoffen, deren Bestandtheile sich im labilen, durch die geringfügigsten, kaum wahrnehmbaren Ursachen zerstörbaren Gleichgewichte befinden, und solchen, die kaum durch irgend ein Mittel zu zersetzen sind, finden wir jede denkbare Zwischenstufe, also eine Variation der Beständigkeit innerhalb der weitesten Grenzen.

Diese grossen Unterschiede sind von den verschiedensten Ursachen abhängig, in letzter Linie aber wesentlich von der stofflichen Natur, der Anzahl und der Verkettungsart der zu einer Molekel vereinigten Atome; denn von diesen drei ursächlichen Momenten hängen alle die chemischen wie physikalischen Eigenschaften der Stoffe ab, welche für die Beständigkeit von Bedeutung sind. Es gelingt aber nur selten, diese drei verschiedenen ursächlichen Momente so vollständig aus einander zu halten, dass der Einfluss jedes einzelnen auf die Stabilität der Verbindung vollständig erkannt und genau bestimmt werden könnte. Da aber die Anzahl der Atome, welche in einer Molekel enthalten sein können, und die Art ihrer Verkettung auch wieder durch die stoffliche Natur bedingt und bestimmt werden, so ist auf diese als letzte Ursache die Stabilität der chemischen Verbindungen zurückzuführen.

Es wäre die Aufgabe einer vergleichenden Affinitätslehre, die Beständigkeit der chemischen Verbindungen, die Umsetzungen, deren sie fähig oder nicht fähig sind, in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Elemente darzustellen und unter allgemeine Regeln zu bringen. Aber so gross die Zahl der über die Umsetzungen der chemischen Verbindungen gemachten Beobachtungen auch ist, vom vergleichenden Gesichtspunkte aus sind dieselben bisher nur in beschränktem Maasse betrachtet und dargestellt worden. Es geschah dies hin und wieder für kleinere Gruppen einander analoger und ähnlicher Verbindungen, in grösserem Maasse aber nur, wo es für die Analyse oder Synthese der Verbindungen von Interesse war. Unsere Hand- und Lehrbücher sind vorwiegend systematisch-beschreibender Natur; der Versuch einer allgemeinen vergleichenden Affinitätslehre, welche sich zur discriptiven Chemie etwa verhielte, wie die vergleichende Anatomie und Physiologie zur systematischen Zoologie, ist bis jetzt nicht gemacht worden, obschon eine solche das Interesse lebhafter erregen möchte, als die trockene Beschreibung der Stoffe.

§ 308.

Der Einfluss, den die stoffliche Natur eines Elementes auf die Zersetzbarkeit seiner Verbindungen ausübt, ist selbstverständlich auch von der Natur der mit ihm verbundenen anderen Elemente abhängig, weil die Affinität zu diesen verschieden stark ist. Da nun im grossen und ganzen die Verwandtschaft zweier Elemente um so grösser zu sein pflegt, je weiter sie in der elektrochemischen

Spannungsreihe von einander entfernt sind, so gehören die Verbindungen der positivsten mit den negativsten Elementen zu den beständigsten. Wir können aber durchaus nicht allgemein sagen, dass je grösser dieser Gegensatz, desto grösser auch die Beständigkeit der Verbindungen wäre. Meistens sind allerdings die Verbindungen einander nahe stehender Elemente wenig beständig; aber es giebt ansehnliche Ausnahmen, und sogar bei vollständiger Gleichheit der verbundenen Atome kann die Verbindung sehr beständig sein, wie die aus mehren Atomen bestehenden Molekeln vieler Elemente beweisen.

Je fester die zu einer Molekel verbundenen Atome eines Elementes an einander haften, desto schwieriger wird das Element im isolirten Zustande Verbindungen eingehen, und desto stärker müssen seine Molekeln erhitzt werden, damit es geschehe. Vergleichen wir von diesem Gesichtspunkte aus die verschiedenen Elemente, so finden wir bei den extrem gestellten, den positivsten wie den negativsten die am leichtesten zerfallenden Molekeln. Allen voran gehen die der Salzbilder, Cl_2, Br_2, J_2 und ebenso ohne Zweifel F_2, ferner auch die Verbindungen dieser Elemente unter einander, JCl, JBr und JCl_3. Ihnen schliessen sich die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden (*Mg* etwa ausgenommen) an, wenn anders deren Molekeln überhaupt aus mehren und nicht aus einzelnen Atomen bestehen. Von negativen Elementen gehen Sauerstoff, Schwefel und Selen weniger leicht Verbindungen ein als die Salzbilder. Mag dies bei *S* und *Se* und, den Metallen gegenüber, auch beim *O* wenigstens z. Th. daher rühren, dass sie überhaupt weniger starke Affinitäten besitzen, so hat doch ohne Zweifel auch die grössere Beständigkeit ihrer eigenen Molekeln ihren Antheil an diesem Verhalten, namentlich beim Sauerstoffe, dessen Verbindungsfähigkeit in höherer Temperatur oder, wenn seine Atome als Ozon im gelockerten Zustande sind, der des Chlores nicht nachsteht.

Die weniger negativen nicht metallischen Elemente, besonders Stickstoff und Kohlenstoff, zeigen bei niederer Temperatur ein äusserst geringes Verbindungsbestreben, bilden aber in höheren Hitzegraden sehr beständige Verbindungen mit manchen anderen Elementen. Wir dürfen daraus schliessen, dass ihre Atome grosse Neigung haben, sich mit einander fest zu verbinden*). Vom Kohlen-

*) Für diese den Chemikern längst geläufige Schlussfolgerung hat ganz kürzlich E. Wiedemann einen hübschen Beweis aus physikalischen Beobachtungen hergeleitet (Wied. Ann. 1883, **18**, 509).

stoffe lehren dies bekanntlich auch die zahlreichen organischen Verbindungen. Die Atome des Stickstoffes sind aus dem Molekularverbande N_2 bei gewöhnlicher Temperatur kaum herauszubringen; nur der ozonisirte Sauerstoff greift sie an. Unter dem Einflusse des elektrischen Funkens verbinden sie sich auch mit Wasserstoff zu Ammoniak, und in hoher Weissgluth fast mit allen Elementen, welche dem Stickstoffe in dem nach den Atomgewichten geordneten periodischen Systeme der Elemente (s. § 61, S. 140) nahestehen, besonders mit Bor, Silicium, Titan, Zircon, Vanadin und Chrom, vielleicht auch mit Niob und Molybdän; ausserdem auch mit Magnesium und in geringer Menge mit Aluminium. Mit Kohlenstoff verbindet sich auch in hoher Temperatur der Stickstoff zu Cyan nur, wenn Wasserstoff, Metalle oder eines der eben genannten halb metallischen Elemente, besonders wenn Titan zugegen ist. Da die in der Glühhitze aus dem freien Stickstoffe entstehenden Verbindungen meist sehr widerstandsfähig sind, so können wir schliessen, dass auch in ihnen, wie im freien Stickstoffe die Atome mit starker Affinität aneinander gebunden sind. Merkwürdig ist, dass ausser dem Sauerstoffe fast alle unmittelbar mit Stickstoff sich verbindende Elemente äusserst strengflüssig und nicht flüchtig sind, so namentlich *B*, *C*, *Si*, *Ti*, *Zr*, *V*, *Cr*.

Ueber die Stabilität der Molekeln der meisten Metalle und Halbmetalle lässt sich mit Bestimmtheit nicht viel aussagen; doch kann man annehmen, dass sie nicht sonderlich gross ist, da wenigstens einige Metalle bei der Verdampfung zu einzelnen Atomen zerfallen, und fast alle sich leicht mit Chlor, meist auch mit Sauerstoff verbinden. Nur unter den Platinmetallen, besonders im Osmium und Iridium und den Verbindungen beider finden wir Stoffe, deren Beständigkeit an den freien Stickstoff und die Stickstoffmetalle erinnert.

§ 309.

Für die aus verschiedenen Elementen bestehenden Verbindungen gilt im grossen und ganzen, aber nicht ausnahmslos, die Regel, dass sie um so weniger beständig sind, je näher sich die verbundenen Elemente stehen. Legirungen der Metalle werden meistens leicht durch verschiedene Agentien angegriffen. Ebenso sind, der Regel entsprechend, Verbindungen negativer Elemente unter sich meist ziemlich leicht zerlegbar: ausser den Verbindungen der Salzbilder unter sich auch ihre Oxyde; ebenso die Oxyde anderer negativer Elemente, wie Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Arsen u. s. w.

Dagegen ist der ebenfalls negative Phosphor durch eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoffe ausgezeichnet, welche die vieler positiver Elemente übertrifft. Die nicht oder nur halb metallischen Elemente Bor, Silicium, Chrom, Molybdän, Vanadin, Wolfram, Tantal, Titan u. a. halten ebenfalls den Sauerstoff und meist auch den Stickstoff viel fester gebunden als viele ganz metallische Elemente von positivem Charakter. Die positivsten von allen, die Alkalimetalle sind leichter vom Sauerstoffe zu trennen als die weniger positiven Metalle der alkalischen und selbst der nicht alkalischen Erden.

Die negativsten der eigentlichen, dehnbaren Metalle, die Edelmetalle Platin, Palladium, Rhodium (ebenso das spröde Iridium), Gold, Silber, Quecksilber bilden, wie nach ihrer elektrischen Stellung zu erwarten, mit dem Sauerstoffe Verbindungen von geringer Beständigkeit. Aber neben dem Platin steht in der elektrischen Spannungsreihe der durch seine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoffe ausgezeichnete Kohlenstoff. Während dieser sich mit Chlor, Brom und Jod nicht unmittelbar verbindet, werden dagegen die Edelmetalle von diesen besonders leicht angegriffen. Die dabei entstehenden Verbindungen sind aber unter sich wieder von sehr verschiedener Beständigkeit; während die Platinmetalle und das Gold das Chlor und seine Verwandten leicht verlieren, bilden Silber und Quecksilber mit diesen sehr stabile Verbindungen.

Solche Abweichungen von der oben aufgestellten Regel sind so zahlreich, dass man an der Gültigkeit dieser Regel zweifeln kann, und jedenfalls zugeben wird, dass das elektro-chemische Verhalten der Elemente nicht allein die Beständigkeit der Verbindungen bestimmt. Zudem wissen wir von dem eigentlichen Wesen des von uns als elektro-chemisch bezeichneten Gegensatzes so wenig, dass wir zur Zeit nicht in der Lage sind, seine Beziehung zur Stabilität der Verbindungen bis ins einzelne zu verfolgen.

§ 310.

Wie das elektrochemische Verhalten steht auch die Beständigkeit der Verbindungen in nahem Zusammenhange mit der Stellung der Elemente in der Reihe der Atomgewichte, was hier nur an einigen Beispielen gezeigt werden soll.

Das Verhalten der Elemente zum Sauerstoffe, die Beständigkeit der Oxyde, lässt sich sehr übersichtlich im Anschlusse an die Curve der Atomvolumina (s. § 63 und die Tafel) darstellen. Alle Elemente von jedem Maximum des Atomvolumens bis wenig über

das nächste Minimum hinaus halten den Sauerstoff sehr fest und sind daher aus ihren Oxyden schwer zu reduciren, die bis an das nächste Maximum folgenden sind leicht reducirbar, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

schwierig reducirbar:							mittel:		leicht reducirbar:						
I	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*	*VII*	*H*		*I*	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*	*VII*
Li,	*Be*,	*B*,	*C*,				*VIII*	*VIII*					*N*,	*O*,	*F*,
Na,	*Mg*,	*Al*,	*Si*,	*P*,										*S*,	*Cl*,
K_2	*Ca*,	*Sc*,	*Ti*,	*V*,	*Cr*,	*Mn*,	*Fe*, *Co*, *Ni*,		*Cu*,	*Zn*,	*Ga*,	—	*As*,	*Se*,	*Br*,
Rb,	*Sr*,	*Y*,	*Zr*,	*Nb*,	*Mo*,	—,		*Rn*, *Rh*, *Pd*,	*Ag*,	*Cd*,	*Jn*,	*Sn*,	*Sb*,	*Te*,	*J*,
Cs,	*Ba*,	*La*,	*Ce*,	*Di*,											
		Yb,		*Ta*,	*W*,			*Os*, *Jr*, *Pt*,	*Au*,	*Hg*,	*Tl*,	*Pb*,	*Bi*.		
			Th,		*U*.										

Die Grenze fällt nicht immer in dieselbe Gruppe; auch finden sich Uebergänge, besonders die Eisengruppe, welche wie der ihr analog wahrscheinlich einem Minimum nahe stehende Wasserstoff ein mittleres Verhalten zeigt.

Aehnliche Gruppirungen erhalten wir z. B. durch die Zusammenstellung der Elemente, welche dem Chlore vor dem Sauerstoffe den Vorzug geben, deren Oxyde daher durch Salzsäure zersetzt werden, und derer, welche Sauerstoff oder Hydroxyl dem Chlore vorziehen, so dass ihre Chloride durch Wasser theilweise oder vollständig zerlegt werden. Jene finden sich in der Tafel der Atomvolumina nahe dem Maximum und dem Minimum, diese zwischen beiden auf den auf- und den absteigenden Aesten der Curve.

Beispiele dieser Art, welche die Abhängigkeit der Beständigkeit der Verbindungen von der Natur der in ihnen enthaltenen Atome zeigen, liessen sich noch sehr viele anführen.

§ 311.

Innerhalb der einzelnen Familien und Gruppen wechselt die Affinität und mit ihr die Beständigkeit der Verbindungen in regelmässiger Weise mit der Grösse des Atomgewichtes, jedoch nicht in allen in gleicher Weise.

In den Gruppen der positivsten und der negativsten Elemente, der Alkalien und alkalischen Erden auf der einen und der der Salzbilder und der des Sauerstoffes und seiner Verwandten auf der anderen Seite nimmt die Beständigkeit der Verbindungen mit negativen Elementen mit steigendem Atomgewichte zu, die der Verbindungen mit positiven Elementen dagegen mit demselben ab.

Die Schwermetalle zeigen meistens das umgekehrte Verhalten. Bei ihnen entspricht dem kleineren Atomgewichte die grössere Affinität zu negativen Elementen und damit auch die grössere Stabilität der Verbindungen mit denselben. Es zeigt sich dies namentlich in den Familien *Cu*, *Ag*, *Au*; *Zn*, *Cd*, *Hg*; *Ga*, *Jn*, *Tl*; *Sn*, *Pb*. Auch die Gruppe *P*, *As*, *Sb*, *Bi* verhält sich ebenso, während das erste Glied derselben, der Stickstoff, in der Stabilität seiner Verbindungen mit negativen Elementen den zweiten, dem Phosphor, weit nachsteht. In der VIII. Gruppe übertreffen die Verbindungen der Elemente mit kleineren Atomgewichten, *Fe*, *Co*, *Ni*, die mit grösseren, die Platinmetalle, bedeutend in der Beständigkeit ihrer Verbindungen.

In manchen Gruppen ist ein solcher Unterschied nicht deutlich ausgeprägt; in anderen sind unsere Kenntnisse noch nicht vollständig genug, um ihn mit Bestimmtheit anzugeben. Auch in den vorstehend erwähnten finden sich manche Ausnahmen, die hervorzuheben uns hier zu weit führen würde. Es wird die Aufgabe der vergleichenden Affinitätslehre sein, dieselben genauer zu untersuchen und ihre Abhängigkeit von der Natur der Elemente festzustellen.

§ 312.

Die Anzahl der zu einer Molekel vereinigten Atome ist ebenfalls von Einfluss auf die Beständigkeit der Verbindungen, der besonders bei den mehrwerthigen Elementen hervortritt. Bildet ein solches mit ihm gegenüber ein- oder zweiwerthigen Elementen mehre Verbindungen, so pflegt die an Atomen des minderwerthigen Elementes reichere durch verschiedene Einflüsse unter Verlust einiger dieser Atome in die an ihnen ärmere überzugehen. So verlieren z. B. durch den Einfluss der Wärme viele Chloride und Oxyde einen Theil ihres Chlores oder Sauerstoffes, namentlich die höheren Chloride des Kupfers, Goldes, Thalliums, Platins, des Phosphors, Antimons, Vanadins, Molybdäns, Wolframs und anderer mehr; ebenso die höchsten Oxyde des Stickstoffes, Arsens, Antimons, Chroms, Mangans u. s. w. Es tritt hier aber nicht selten der eigenthümliche Fall ein, dass die gegen ein bestimmtes Agens, z. B. gegen die Wärme beständigere niedere Verbindungsstufe gegen Wirkungen anderer Art sich weniger beständig erweiset als die höhere Stufe. So ist z. B. das Wolframpentachlorid gegen feuchte Luft weniger widerstandsfähig als das Hexachlorid; die durch Hitze aus den Nitraten unter Verlust von Sauerstoff entstehenden Nitrite

sind gegen chemische Agentien weniger beständig als jene, ebenso die Sulfite weniger als die Sulfate u. dgl. m. Es rührt dies wahrscheinlich daher, dass der Verlust von zur völligen Sättigung der Verbindung erforderlichen Atomen das Gleichgewicht der Molekel wesentlich beeinträchtigt und den Affinitäten anderer Atome Angriffspunkte freilegt, die in der völlig gesättigten Verbindung durch die ausgetretenen Atome gedeckt waren.

§ 313.

Der Einfluss der Atomverkettung auf die Stabilität der Verbindungen ist besonders da wahrnehmbar, wo die gleiche Art und Zahl von Atomen Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften zu bilden vermögen, d. i. wo Isomerien oder allotrope Modificationen möglich sind. Solche Fälle sind zwar auch in der anorganischen Chemie nicht selten; jedoch sind wir hier über den Unterschied der Atomverkettung der isomeren oder allotropen Verbindungen in der Regel völlig im unklaren. Anders in der organischen Chemie, wo eine ausserordentlich grosse Zahl von Isomerien mit grosser Sicherheit auf bestimmte Unterschiede in der Atomverkettung zurückgeführt werden kann. Es dürfte wohl die Zeit gekommen sein, in der die Abfassung einer bis ins einzelne durchgeführten Lehre vom Gleichgewichte der Atome in den organischen Verbindungen und von der Zerstörbarkeit und dem Zerfalle derselben möglich wäre. Dieselbe würde für jede einzelne Art der in organischen Verbindungen vorkommenden Atome und Atomgruppen zu bestimmen haben, in welcher Weise die Kraft, durch welche sie in der Verbindung festgehalten wird, von der Atomverkettung abhängt. Es sind viele Beobachtungen gemacht worden, auf Grund deren eine solche vergleichende Uebersicht aufgestellt werden könnte. Aber abgesehen davon, dass hier für eine so umfangreiche Arbeit der Raum nicht ausreichen würde, überlasse ich dieselbe gern den Forschern, welche auf diesem Gebiete selbst produktiv thätig waren. Hier mag es genügen, den bereits in § 103 angeführten Beispielen noch einige wenige hinzuzufügen.

Auffallende Beispiele liefern besonders diejenigen sogenannten aromatischen Verbindungen, welche nicht nur dieselben Atome, sondern auch die gleichen Atomgruppen, nur in abweichender Reihenfolge combinirt, enthalten. Wenn z. B. von den drei isomeren Dimethylbenzolen, $C_6H_4(CH_3)_2$, das Metaxylol von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, das Ortho- und Paraxylol aber zu einbasischen Säuren der Zusammensetzung $CH_3C_6H_4COOH$, der

Ortho- und Paratoluylsäure oxydirt werden; wenn dagegen durch Chromsäure Meta- und Paraxylol zu den zweibasischen Säuren $C_6H_4(COOH)_2$, der Isophthalsäure und Terephthalsäure oxydirt, Orthoxylol aber bis zur Bildung von Kohlensäure und Wasser zerstört wird; wenn Metoxybenzoësäure gegen Hitze und Säuren viel widerstandsfähiger ist als die ihr isomere Salicylsäure und Paroxybenzoësäure; wenn Phthalsäure erhitzt zu Anhydrid und Wasser zerfällt, ihre Isomeren aber unzersetzt sublimiren, so können diese Unterschiede der Beständigkeit nur von der Atomverkettung herrühren und ebenso tausend andere Verschiedenheiten gleicher oder ähnlicher Art.

§ 314.

Sehr zahlreich sind die Fälle, in denen, bei sonst gleich bleibender Verkettung, die Substitution eines oder mehrer Atome für andere die Stabilität der ganzen Verbindung erhöht oder erniedrigt. Hierher gehört z. B. die oft beobachtete Thatsache, dass durch Substitution eines Metalles für Wasserstoff eine unbeständige, leicht zerfallende Säure in ein äusserst beständiges Salz verwandelt wird. Dieses Verhalten finden wir z. B. an den Sauerstoffsäuren des Chlores und seiner Verwandten; ferner an den meisten Säuren des Schwefels, besonders der unterschwefligen, auch an der salpetrigen, der Uebermangansäure u. s. w. Viele Säuren, Kohlensäure, Kieselsäure, schweflige, arsenige, Chromsäure u. a. zerfallen sehr leicht in Anhydrid und Wasser, während ihre Salze sehr beständig sind.

Es ist für die Vermehrung der Beständigkeit durchaus nicht gleichgültig, welches Metall für Wasserstoff eintritt. Aber der Einfluss, den die Natur derselben auf die Stabilität ausübt, lässt sich bis jetzt noch nicht unter ganz allgemeine Gesichtspunkte bringen. Besonders sind es allerdings die schwer reducirbaren Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, welche den Sauerstoffsalzen grosse Beständigkeit verleihen. Doch kommt diese Fähigkeit auch verschiedenen mehr oder weniger leicht reducirbaren Schwermetallen zu; und oft ist sogar das Salz des leichter zu reducirenden Metalles das viel beständigere. So ist z. B. das Sulfat und Nitrat des Silbers in der Hitze viel beständiger als die des Kupfers, des Zinkes und sogar des Magnesiums. Analoge Verbindungen sonst nahe verwandter Metalle zeigen oft in ihrem Widerstande gegen die zerlegende Wirkung der Wärme ganz auffallende Unterschiede. So ist z. B. das Sulfat des Kobaltes viel bestän-

diger als alle anderen ihm analog zusammengesetzten und mit ihm isomorphen „Vitriole“ der schweren Metalle Nickel, Eisen, Kupfer, Zink und selbst des Magnesiums. Ueber die Ursachen solcher Unterschiede ist uns so gut wie nichts bekannt.

Manche Salze und salzartige Verbindungen werden beständiger, wenn sie sich mit anderen zu Doppelsalzen vereinigen, so z. B. die Chloride des Platins und seiner Verwandten, des Goldes und vieler anderer Metalle und Halbmetalle.

Für die Aenderung der Stabilität der organischen Verbindungen durch Substitution wurden schon in § 103 einige Beispiele angeführt, welche auch die bemerkenswerthe Thatsache erläutern, dass der Einfluss der Substitution oft weit über die mit den substituirten unmittelbar verbundenen Atome hinausgeht. Es wurde dort die Umwandlung von $*-CH_2-OH$ in $*-CO-OH$ besprochen, welche u. a. die Ersetzung des Hydroxylwasserstoffes durch Metallatome erleichtert, aber die des Hydroxyles durch Chlor erschwert u. dgl. m.; ferner die Nitrirung oder Chlorirung des Benzolkernes im Phenol, durch welche die Kraft vermehrt wird, mit welcher das Sauerstoffatom Metallatome, die für den Hydroxylwasserstoff substituirt wurden, festhält. Ein recht schlagendes Beispiel giebt der höchst unbeständige Tetrajodkohlenstoff CJ_4, der sehr leicht alle vier Jodatome gegen Sauerstoff austauscht, aber durch Substitution eines Wasserstoffatomes für eines der vier Jodatome in Jodoform, CHJ_3, übergeht, dessen drei Jodatome viel fester gebunden sind, als die vier des Jodkohlenstoffes.

Der Einfluss der Substitution auf die Festigkeit der Verbindungen reicht oft über viele Glieder der Kette hinweg. Die Beständigkeit der Salze von Aminen z. B. ist eine um so geringere, je mehr Elemente negativen Charakters in dem mit dem Stickstoffe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale für Wasserstoffatome substituirt sind. Das Anilin ist zwar eine Basis von geringer Avidität, für welche Menschutkin*) sogar den Werth $\frac{1}{\varkappa} = 0$ gefunden hat; es bildet jedoch noch beständige Salze, z. B. das salzsaure Anilin $C_6H_5NH_2HCl$. Ein einziges Chloratom in seinem Benzolkern vermindert diese Beständigkeit erheblich, selbst wenn es sich

*) Compt. rend. 1883, **96**, 256. Wenn Menschutkin von seinen Versuchen sagt, dass sie mit der Theorie von Guldberg und Waage nicht im Einklange seien, so ist das, meiner Ansicht nach, etwas zu weit gegangen; denn $\varkappa^2$ kann jeden beliebigen positiven Werth haben, also auch $\varkappa^2 = \infty$ und mithin $\frac{1}{\varkappa} = 0$ werden.

in der vom Stickstoffe möglichst weit entfernten Parastellung

$$ClC\begin{matrix} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH-CH \diagup \end{matrix} C-NH_2HCl$$

befindet. Hier geht also die die Basicität schwächende Wirkung des mit einem Kohlenstoffatome verbundenen Chlores über drei andere hinweg bis auf das Stickstoffatom. Ein zweites Chloratom im Kern, gleichgültig, welche Stellung es einnimmt, vermindert die Anziehung zwischen dem Amid $*-NH_2$ und der Säure so sehr, dass gar keine Salzbildung mehr stattfindet; der Eintritt von $2\,CH_3$ für H_2 in NH_2 ermöglicht sie wieder. Derartige weitgehende Wirkungen, welche die Beständigkeit der Verbindungen erhöhen oder vernichten, finden sich durchaus nicht selten, ja, sie bilden sogar fast die Regel.

§ 315.

Was hier als Beständigkeit oder Stabilität der chemischen Verbindungen bezeichnet wurde, ist in sofern ein relativer Begriff, als sie gegen verschiedene Agentien ausserordentlich verschieden sein kann. Auch ist sie das Ergebniss nicht einer, sondern sehr verschiedener Ursachen, welche theils auf den Zerfall der Verbindungen gerichtet sind, theils demselben widerstreben. Bevor man aber diese einzelnen Ursachen und ihre Wirkungen sondern und den Einfluss einer jeden bestimmen kann, erscheint es erforderlich, möglichst vollständige Uebersichten über das Verhalten der verschiedenen Kategorien von Verbindungen zu gewinnen, die sich, so weit möglich, auf quantitative Messungen stützen. Durch Vergleichung analoger Gruppen von Verbindungen, Feststellung der Unterschiede und der Aehnlichkeiten wird man allmählich das Material zu einer vergleichenden Affinitätslehre gewinnen, welche das Verhalten der Verbindungen, die Bedingungen ihres Bestehens und Zerfallens auf die Eigenschaften der Atome als letzte Ursache zurückführt. Je weiter unsere Erkenntniss in dieser Richtung fortschreitet, desto mehr wird die Chemie den Charakter einer vorzugsweise beschreibenden Naturwissenschaft verlieren, um mehr und mehr den einer im strengen Sinne speculativen anzunehmen. Nicht als ob nicht schon jetzt in der Chemie sehr viel speculirt würde (denn das geschieht ja fast mehr als genug), sondern nur in dem Sinne, dass die Speculation mehr und mehr festen Boden gewinne und mit grösserer Sicherheit als bisher den Erfolg eines Experimentes im voraus zu bestimmen im Stande sei.

Schlusswort.

Die Nothwendigkeit der Hypothesen und Theorien neben dem Experiment und der Beobachtung hat schon vor mehr als zwei Jahrhunderten Bacon von Verulam in den Aphorismen de interpretatione naturae seines Novum Organum durch die classischen Worte ausgedrückt: „Nec manus nuda, nec intellectus sibi permissus multum valet; instrumentis et auxiliis res perficitur, quibus opus est non minus ad intellectum quam ad manum.“ Die Werkzeuge und Hülfsmittel des Denkens aber sind Hypothesen und Theorien, deren Nothwendigkeit indessen bei den Chemikern keineswegs zu allen Zeiten die Anerkennung gefunden hat, welche Bacon ihr zollte. Vielmehr zeigt die Geschichte der Chemie, dass Perioden der Ueberschätzung theoretischer Betrachtungen wiederholt mit solchen abwechselten, in welchen dieselben mit Gleichgültigkeit oder gar mit Geringschätzung angesehen und behandelt wurden. Bacon selbst sagt von den chemischen Theorien seiner Zeitgenossen: „Chymicorum autem genus ex paucis experimentis fornacis philosophiam constituerunt phantasticam et ad pauca spectantem“*); und dieses Urtheil ist auch in viel späterer Zeit noch oft zutreffend gewesen.

Nur zu häufig werden auch jetzt noch auf unzuverlässige oder unvollständige Beobachtungen Hypothesen gegründet, welche für einen meist recht engen Kreis von Erscheinungen eine leidlich plausible Erklärung zu geben scheinen, ohne damit andere Erklärungen derselben Erscheinungen auszuschliessen, oder einer weiteren Verallgemeinerung sich fähig zu erweisen. Dass solche theoretische Versuche, welche oft eben so vieler willkürlicher Voraussetzungen bedürfen, wie sie Thatsachen zu erklären bestimmt

*) Nov. Org. I. Aphor. LIV.

sind, keine dauernde Anerkennung finden können, versteht sich fast von selbst. Es begreift sich auch, dass durch ein Uebermaass derselben in der Chemie die Neigung, auf theoretische Betrachtungen ein besonderes Gewicht zu legen, zeitweilig sehr herabgedrückt wurde, sodass man oft sogar mit einer gewissen Aengstlichkeit selbst wohl begründete Theorien von der Betrachtung der Thatsachen so lange fern zu halten suchte, als man sie irgend entbehren und ohne sie das reiche empirische Material in übersichtlicher Ordnung erhalten zu können glaubte.

Auch die beiden Hypothesen, auf welche sich die in dieser Schrift geschilderte neuere Entwickelung der theoretischen Chemie in erster Linie gründet, die Hypothese von Avogadro über die Molekulargrösse der Gase und die von Dulong und Petit über die Wärmecapacität der Atome, haben dieses Schicksal erfahren. Nicht ganz mit Unrecht wurde von demselben die zuletzt genannte Hypothese betroffen, deren vermeintliche oder zu weit getriebene Consequenzen, im Bunde mit unsicheren und unrichtigen Beobachtungen mehr als einmal drohten, den aus anderen, besseren Beobachtungen gezogenen Schlüssen Gewalt anzuthun und so die erkannten Thatsachen zu entstellen und die richtige Einsicht in den Zusammenhang derselben zu trüben. Aber auch nachdem die Geltung dieser Hypothese auf das richtige Maass eingeschränkt worden, und dem entsprechend fast alle aus ihr gezogenen Folgerungen mit den übrigen Resultaten der Forschung in vollständiger Uebereinstimmung sich befanden, hat sie noch längere Zeit auf die allgemeine Anerkennung warten müssen. Findet sie jetzt auch keinen offenen Widerspruch mehr, so werden doch auch heute noch von einigen hervorragenden Chemikern die Atomgewichte der Elemente anders angenommen, als es diese unzweifelhaft vollberechtigte Hypothese verlangt.

Fast ebenso schlecht, obschon noch weniger verdient, erging es der Hypothese Avogadro's, gegen deren Berechtigung, ausser den in den §§ 28 bis 34 besprochenen, niemals ein irgend erheblicher Einwurf gemacht wurde, deren Missgeschick vielmehr wesentlich darin bestand, dass sie von Anfang an in einer uns jetzt sonderbar erscheinenden Weise missverstanden, die Molekeln Avogadro's ohne weiteres mit Dalton's Atomen identificirt wurden, obschon es keinem aufmerksamen Leser der Abhandlung Avogadro's entgehen kann, dass diese in seiner Auffassung nur Theile jener sein konnten und sollten.

Als vor zwei Jahrzehnden (1864) dieses Buch zum ersten male erschien, konnte man keine von beiden Hypothesen als ganz

allgemein, wenigstens nicht als ausdrücklich anerkannt betrachten. Sie wurden von sehr vielen Chemikern weder bestritten, noch anerkannt, vielmehr einfach ignorirt. In Lehrbüchern und Vorträgen kam in der Regel nur ein kleiner Theil ihrer Consequenzen zur Geltung. Erst die seitherige Entwickelung der theoretischen Chemie hat dies wesentlich geändert; die Hypothesen von Avogadro und von Dulong und Petit sind als die Grundlagen der Atom- und Molekulargewichtsbestimmung allgemein anerkannt worden; die Gmelin'schen sogenannten Aequivalentgewichte sind aus der Literatur fast verschwunden, die Berzelius'schen, jenen Hypothesen entsprechend berichtigt, wieder zur Herrschaft gelangt.

Mit diesem Widerstande gegen die Aufnahme und Anerkennung wohl begründeter theoretischer Betrachtungen contrastirt auf das lebhafteste die Hartnäckigkeit und Zähigkeit, mit welcher einmal in die Wissenschaft eingeführte Hypothesen und Theorien, selbst nachdem sie unhaltbar geworden, gerade von den umsichtigsten und erfahrensten Forschern aufrecht erhalten wurden. So hat der Glaube an die Existenz des Phlogiston lange Zeit hindurch in jetzt kaum begreiflicher Weise hoch verdiente Chemiker gehindert, die Richtigkeit und Berechtigung der Schlussfolgerungen Lavoisier's zu erkennen. Seiner Theorie der Massenwirkung zu Liebe erhob Berthollet den lebhaftesten Widerspruch gegen die Anerkennung der stöchiometrischen Gesetze. Berzelius widerstrebte lange und hartnäckig der Davy'schen Lehre von der Einfachheit des Chlores, weil sie mit seiner elektro-chemischen Theorie unvereinbar sei*) und das System der Chemie verunstalte**). Aus denselben oder ähnlichen Gründen versagte er der von Dumas, Laurent u. A. vertheidigten Lehre von der Substitution seine Anerkennung, selbst nachdem fast alle übrigen Chemiker dieselbe angenommen, und erklärte, wie mit ihm viele andere Autoritäten, die sogenannte dualistische Ansicht von der Constitution der chemischen Verbindungen***) für allein berechtigt, gegenüber der von Laurent, Gerhardt u. A. vertretenen sogenannten unitaren oder typischen Anschauungsweise.

Beispiele dieser Art hat die Geschichte der Chemie in grosser Zahl aufzuweisen; doch fehlt es auch nicht an solchen ganz entgegengesetzter Art. Widerspruchloser als Dalton's Atomtheorie

---

*) Gilb. Ann. 1815, **50**, 367, 410, 445 und a. a. O.

) Ib. 1812, **42, 288.

***) S. § 122.

ist von allen zur Anerkennung gelangten allgemeinen Lehren keine in die Chemie aufgenommen worden, deren freilich auch keine so scharf und so schneidig in das Wesen der chemischen Vorgänge einzudringen und so tausendfache Bestätigung ihrer Richtigkeit in rascher Folge zu liefern vermochte. Doch auch lebhaft umstrittene Hypothesen sind manchmal rasch zur Geltung gelangt. Die Theorie der Atomverkettung, die 1864 nur in der ersten Anlage entwickelt war und deren Zulässigkeit damals noch von angesehenen Chemikern bestritten wurde, deren eigentliche Bedeutung selbst manchem ihrer Anhänger noch unter den Schablonen des typischen Systemes verborgen lag, hat rasch Anklang gefunden und sich glänzend weiter entwickeln dürfen. War es der atomistischen Hypothese gelungen, nicht nur die stöchiometrischen Verhältnisse unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, sondern auch die Zusammensetzung zahlloser Verbindungen im voraus richtig zu bestimmen, so hat die Atomverkettungstheorie nicht nur sehr viele schon früher bekannt gewordene Isomerien aus einheitlichem Gesichtspunkte erklärt, sondern auch zur Auffindung einer noch viel grösseren Zahl und zur Entdeckung ganz neuer und eigenthümlicher Classen von Verbindungen geführt.

Es ist nur natürlich, dass durch solche Erfolge Ansehen und Geltung der Hypothesen und Theorien in der Chemie bedeutend stiegen, und dass die früher allgemein geübte Vorsicht in der Anwendung derselben der Gewohnheit wich, die theoretischen Gesichtspunkte möglichst in den Vordergrund zu stellen und die Beobachtungen nur zur Bestätigung der Speculation zu benutzen. Obschon diese gar nicht selten ausbleibt, stehen gegenwärtig doch Hypothesen und Theorien in einem unvergleichlich höheren Ansehen als zu der Zeit des ersten Erscheinens dieser nur Theorien besprechenden Schrift.

Es wird einem verständigen Kritiker schwerlich einfallen, den Grund des scheinbaren oder wirklichen Widerspruches zwischen der bald zu grossen, bald zu geringen Werthschätzung der Hypothesen und theoretischen Betrachtungen in einer Unsicherheit des Urtheils zu suchen. In einer Wissenschaft, die eine so grosse Zahl so ausgezeichneter Forscher aufzuweisen hat, konnte und kann unmöglich ein Irrthum herrschen über den Werth oder Unwerth der Hypothesen und Theorien. Die wechselnde Stellung und Geltung derselben in der Chemie ist vielmehr lediglich eine nothwendige Folge des jedesmaligen Zustandes der Chemie selbst.

Der Werth der Hypothesen*) ist wesentlich zweifacher Art. Er beruht zunächst auf einem rein praktischen Nutzen, den sie bringen; denn auf der Aufstellung der Hypothesen, ihrer Begründung oder Widerlegung durch das Experiment beruht der Fortschritt der Wissenschaft. Dieser Nutzen hat sich von Anfang an im allerreichsten Maasse in der Chemie gezeigt; so sehr, dass fast überall, wo in chemischen Schriften der Werth der Hypothesen erwähnt wird, nur dieses Vortheils gedacht zu werden pflegt. In der That ist derselbe gross genug, um für sich allein die Aufstellung der Hypothesen zu rechtfertigen.

Aber der Werth und Nutzen der Hypothesen liegt nicht allein in der Anregung zu neuen, zu ihrer Begründung, Prüfung oder Widerlegung unternommenen Untersuchungen. Die einfache Erkenntniss der Dinge, wie sie sind oder erscheinen, genügt dem forschenden Geiste des Menschen nicht; er strebt auch den ursächlichen Zusammenhang der Dinge, alles Werdens und Geschehens zu ergründen. Dieses Ziel wird zwar nie erreicht werden; unsere Vorstellungen werden niemals mit dem Wesen der Dinge identisch sich decken; aber sie können demselben mehr und mehr sich nähern, wie der Schatten schärfer und schärfer die Gestalt des Gegenstandes wiederzugeben vermag. Um aber unsere Vorstellungen dem Wesen der Dinge mehr und mehr anzupassen, müssen wir zunächst Hypothesen aufstellen, die Consequenzen derselben als Theorie mit oder ohne Hülfe der Rechnung logisch entwickeln, und die Resultate dieser Entwickelung mit den unserer Beobachtung zugänglichen Erscheinungen vergleichen. Je grösser die Uebereinstimmung von Theorie und Beobachtung, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass unsere Hypothese uns vom Wesen der Dinge eine annähernd richtige, der Wirklichkeit wenigstens parallel gehende, wenn auch nicht mit ihr zusammenfallende Vorstellung gebe. Diese Wahrscheinlichkeit ist das höchste Ziel, das die Naturforschung zu erreichen vermag; die wachsende Wahrscheinlichkeit kann sich der Gewissheit mehr und mehr nähern, ohne indess jemals in absolute Gewissheit überzugehen.

In dieser Bedeutung der Hypothesen und Theorien liegt aber gerade die Gefahr, welche sie bereiten können; diese beruht in der Schwierigkeit, den Grad der Wahrscheinlichkeit zu beurtheilen

---

*) Vergl. besonders die ausgezeichnete Kritik in Berthollet's Statik (Statique chimique I. p. 4—10); ferner die in Marignac's Bericht über die *Maumené*'sche Affinitätstheorie (Bibl. univ. Arch. Janv. 20. 1865, p. 76).

und Wahrscheinlichkeit und Gewissheit überall streng zu unterscheiden. Besonders in einer so jungen Wissenschaft, wie die exacte, die messende Chemie noch ist, gelingt es oft nur schwierig, diejenigen Theile der Theorien, welche nur der abstracte Ausdruck der Beobachtungen sind, denen also der höchste Grad der Sicherheit zukommt, der den Wahrnehmungen unserer Sinne überhaupt zugeschrieben werden kann, streng zu sondern von den wirklich hypothetischen Annahmen, welche in die Betrachtung eingeführt wurden.

Unterbleibt aber diese Sonderung, so verwachsen Thatsachen und Hypothesen so sehr, dass es schwierig wird, auch sehr unwahrscheinlich gewordene Hypothesen aufzugeben. Sie werden daher leicht länger beibehalten, als sie sollten; und wird endlich eine solche in das Lehrgebäude aufgenommene Hypothese als ganz unhaltbar verlassen, so wird dadurch leicht die Wissenschaft bis in die Grundfesten erschüttert. Solcher mehr oder weniger heftigen Erschütterungen hat die Chemie schon eine nicht geringe Zahl erfahren, vom Sturze der phlogistischen Lehre bis auf die Durchführung der Classification nach Reihen und Typen.

Sollen der Chemie neue erschütternde Katastrophen erspart werden, so ist vor allem eine richtige Würdigung der Hypothesen und Theorien zu erstreben, die, wie wir hoffen, bald ein Gemeingut aller Forscher werden wird. Wie wir die falsche Geringschätzung der Hypothesen und Theorien und die übertriebene Furcht vor ihrer Schädlichkeit glücklich überwunden haben, so wird es uns auch gelingen, die entgegengesetzten Extreme aus der Chemie zu verbannen, die leichtfertige Aufstellung, Ueberschätzung, und Dogmatisirung der hypothetischen Annahmen.

Die chemischen Zeitschriften unserer Tage sind reich an Abhandlungen, welche mit ausführlichen von der Theorie eingegebenen, aber durch die Beobachtung nicht bestätigten Spekulationen beginnen, um mit einer scheinbar glatten, den unerwarteten Ergebnissen der Beobachtung angepassten anderen theoretischen Darstellung zu schliessen. A posteriori erscheinen dann die Beobachtungen sehr häufig als eine Bestätigung der Theorie, während diese doch a priori zu ganz anderen Voraussagen gekommen war. Allerdings zeigt sich dieser Mangel an Uebereinstimmung zwischen Spekulation und Experiment vorzugsweise in den Versuchen zur Darstellung theoretisch als möglich erkannter Verbindungen, nicht in der Existenz oder Nichtexistenz dieser Verbindungen selbst. Wo die Theorie die Möglichkeit einer bestimmten Verbindung anzeigt, gelingt es meistens, dieselbe darzustellen; aber selten führt

der erste Versuch zum Ziele. Die Methoden, welche nach der Theorie die meiste Aussicht auf Erfolg zu bieten scheinen, führen oft zu keinem oder doch zu einem unerwarteten Ergebnisse; manchmal geben vielfach wiederholte und veränderte Versuche das gewünschte Resultat; sehr oft aber wird die lange vergeblich gesuchte Verbindung wie zufällig auf einem Wege gefunden, auf dem man sie durchaus nicht zu finden erwartete, und nicht selten sind auch selbst in neuerer Zeit noch ganze Classen von Verbindungen entdeckt worden, deren Dasein von der Atomverkettungstheorie nicht vorausgesehen war.

Bei dieser noch unverkennbar vorhandenen Schwäche der Theorie liegt eine nicht zu unterschätzende Gefahr in der gegenwärtig nicht selten, besonders in manchen neueren Lehrbüchern, hervortretenden Neigung zu einer deductiven Behandlung der Chemie. Unzweifelhaft lassen sich die chemischen Verbindungen und ihr Verhalten übersichtlicher darstellen und leichter auffassen, wenn man sie von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus als nothwendige Ergebnisse einiger weniger allgemeiner Gesetze betrachtet. Es dürfte gegenwärtig auch unbestritten zugegeben werden, dass als solche allgemein gültige Gesetze die Lehre vom chemischen Werthe der Elemente und das Gesetz der Atomverkettung sich geeignet erwiesen haben, die durch den Sturz des elektro-chemischen Systemes der anorganischen Chemie drohende Verwirrung abzuwenden und der organischen Chemie eine systematische Ordnung zu geben, welche die elektrochemische Theorie zu schaffen ganz ausser Stande war. Aber ähnliches haben zu ihrer Zeit auch die phlogistische und die elektro-chemische Theorie geleistet; indem sie eine neue systematische Ordnung der Chemie schufen und eine Fülle von Erscheinungen richtig voraussehen und entdecken liessen. Gleichwohl sind sie gefallen und haben sogar, wenn auch das, was sie richtiges enthielten, im wesentlichen erhalten blieb, mit den unhaltbar gewordenen auch manche richtige Auffassung mit ins Grab genommen, die erst viel später wieder aufgefunden und der ihr gebührenden Anerkennung theilhaftig wurde. Das Schicksal der gegenwärtig tonangebenden Theorien wird schwerlich ein wesentlich anderes sein. Wie von den früheren wird auch von ihnen ein wesentlicher Theil ihres Inhaltes dauernd erhalten bleiben, während ein anderer schon jetzt schwankend erscheint und voraussichtlich später unhaltbar werden wird. Wollen wir es *möglichst* vermeiden, dass ihre zukünftige Umgestaltung unter

Kämpfen und Wirren sich vollziehe, wie sich der Uebergang vom phlogistischen zum antiphlogistischen und vom dualistischen zum unitaren Systeme vollzogen hat, so müssen wir, durch die Erfahrung belehrt, von vorn herein darauf bedacht sein, in unseren jetzigen Theorien alles, was ein unmittelbarer Ausdruck der Beobachtung ist, streng gesondert zu erhalten von dem, was Hypothese und Theorie den beobachteten Thatsachen hinzugefügt haben, und damit uns stets bewusst zu bleiben, was in unseren Lehren empirisch und was nur hypothetisch begründet ist. Denn nicht die Aufstellung und Vertheidigung der Hypothesen und Theorien an und für sich erzeugt den heftigen und erbitterten Streit, sondern nur ihre Verwechselung mit unumstösslicher Wahrheit. Hätten nicht die Hypothesen des Phlogiston's und des Dualismus die Gestalt und Geltung unantastbarer Dogmen angenommen, wären sie vielmehr stets als das angesehen worden, was sie waren, als zu ihrer Zeit sehr einleuchtende, aber darum doch unerwiesene Hypothesen, so würde ihre Umgestaltung, als ihre Zeit vorüber war, schwerlich die ganze Wissenschaft so von Grund aus erschüttert und dadurch den ruhigen Fortschritt so sehr aufgehalten haben, wie es geschehen ist.

Es ist kaum zu befürchten, dass diejenigen unter den jetzt lebenden Chemikern, welche den Streit zwischen Dualismus und Unitarismus, zwischen elektro-chemischer Theorie, Typen und Atomverkettung vollständig mit erlebt haben, sich abermals in einen ähnlichen Streit sollten verwickeln lassen. Aber schon jetzt ist neben der älteren eine neue Generation auf dem gemeinsamen Arbeitsfelde thätig, für welche der Dualismus kaum mehr als geschichtliche Bedeutung hat, auf welche daher auch die in dem letzten grossen Kampfe gemachten Erfahrungen keinen so lebhaften und bleibenden Eindruck gemacht haben können, dass wir eine stete Beherzigung dieser Erfahrungen erwarten dürften. In der That neigt die jüngere Generation, wie die chemische Literatur unserer Tage zeigt, weit mehr als die ältere zu einer dogmatischen Behandlung der Chemie und besonders der Lehre vom chemischen Werthe der Elemente und der Verkettung der Atome. Die Bestimmtheit und Entschiedenheit, mit der auf diesem Gebiete oft auf sehr luftige Hypothesen gegründete Behauptungen ausgesprochen und vertheidigt wurden, giebt der Hartnäckigkeit der Phlogistiker und der so oft und so bitter getadelten dogmatischen Unfehlbarkeit des elektro-chemischen Dualismus kaum etwas nach, obschon jene neuen Theorien der umfassenden Allgemeinheit und scheinbar voll-

kommenen Durchführbarkeit, deren sich die genannten beiden älteren Lehren zur Zeit ihrer höchsten Blüthe erfreuten, noch ziemlich fern stehen.

Bei unbefangener Ueberlegung ist es unschwer zu erkennen, dass von allen chemischen Theorien ausser der Atomtheorie keine einzige in das Wesen der chemischen Erscheinungen in ähnlicher Weise tief einzudringen vermochte, wie etwa die Undulationshypothese in das Wesen des Lichtes und der Wärme eingedrungen ist. Jede der chemischen Theorien fasst die Atome und ihre Wechselbeziehungen nur oberflächlich und jedenfalls sehr einseitig auf. Einseitig war die Sauerstoffchemie Lavoisier's, einseitig der elektro-chemische Dualismus; nicht weniger einseitig aber waren auch Dumas' und Laurent's Substitutionstheorien, Gerhardt's Typensystem, und einseitig sind auch die Theorie der Atomverkettung und die Lehre vom chemischen Werthe der Elemente. Wenn von diesen Lehren eine die andere verdrängte, so war das in der Regel weniger Folge der eigenen Stärke der siegenden, als vielmehr der Schwäche und Unhaltbarkeit der unterliegenden Ansicht. Jedes einmal zur Herrschaft gelangte System erhielt sich so lange, als es die wichtigsten und besonders beachteten Erscheinungen genügend zu erklären schien; es fiel, sobald auffallende Beobachtungen in grösserer Zahl gemacht wurden, für welche es eine einleuchtende Erklärung zu bieten nicht vermochte. Dieser Wechsel einseitiger Systeme wird sich voraussichtlich noch öfter wiederholen, ehe es gelingen dürfte, eine das Wesen der chemischen Atome tiefer erfassende Hypothese zu finden, aus welcher eine allseitige umfassende Theorie sämmtlicher chemischen Erscheinungen sich entwickeln lässt.

Je öfter aber sich die Umwälzungen wiederholten, ein desto grösserer Schatz sicher festgestellter Ergebnisse ist zurückgeblieben, und desto mehr ist dieser Kern der Wissenschaft von den gerade herrschenden Theorien und subjectiven Meinungen unabhängig geworden.

Gerade der gegenwärtige Zustand der Chemie ist geeignet zu zeigen, wie gross diese Unabhängigkeit bereits ist. Von den verschiedensten Gesichtspunkten aus gelingt es, das reiche Material zu überschauen und geordnet darzustellen. Die Ordnung ist, auch bei den verschiedensten Grundanschauungen der Autoren, im wesentlichen stets die gleiche; denn sie ist durch die Thatsachen selbst hergestellt, sie braucht nicht mehr durch die Theorie hineingetragen zu werden.

Je mehr noch die Wissenschaft fortschreitet, desto mehr wird es möglich sein, den schädlichen Einfluss der Hypothesen und Theorien fern zu halten. Dies wird uns um so leichter, sicherer und vollständiger gelingen, je sorgfältiger wir uns hüten, unsere noch so wahrscheinlichen Hypothesen für unumstössliche Wahrheiten zu halten. Andererseits aber müssen wir es mit gleicher Sorgfalt vermeiden, Hypothesen und Theorien geringschätzig und leichtfertig zu behandeln. Wie Vorsicht und Zurückhaltung in der Aufstellung von Hypothesen und ihrer Einführung in die Wissenschaft dringend zu empfehlen ist, so sollte andererseits auch keine Hypothese, die sich in weiterem Umfange bewährt und nützlich erwiesen hat, sogleich verlassen und bei Seite geschoben werden, sobald sich die eine oder andere Thatsache findet, zu deren Erklärung sie nicht auszureichen scheint. Man wird vielmehr zunächst suchen, sie zu verändern und zu verbessern; und selbst, wenn dieses nicht sogleich gelingt, kann eine Zeit lang auch eine angefochtene und der Verbesserung bedürftige Hypothese der Wissenschaft noch nützlich bleiben. Ist aber der Nachweis geführt, dass die nothwendigen Consequenzen einer Theorie mit den Beobachtungen in unlösbarem Widerspruche stehen, so ist die Hypothese unbedingt zu verlassen und durch eine den Thatsachen besser angepasste zu ersetzen. Zu entbehren sind die Hypothesen durchaus nicht; sie sind das nothwendige Werkzeug jeder, auch der chemischen Theorie. Genaue Kenntniss des Werkzeuges und seiner Leistungsfähigkeit, seiner Stärken und Schwächen, ist die erste Bedingung für die glückliche und sichere Ausführung des unternommenen Baues.

Je mehr die Chemiker sich an den richtigen Gebrauch der Hypothesen gewöhnen, desto unbedenklicher werden neue eingeführt werden können; und dies wird um so mehr erforderlich werden, je vielseitiger sich die Wissenschaft entwickelt. Diese Nothwendigkeit wurde schon in der ersten Auflage dieser Schrift*) mit den Worten besprochen:

„Die Einführung einiger weniger neuer Hypothesen dürfte schon jetzt, oder doch in nicht allzuferner Zukunft erforderlich werden. Insbesondere scheint es, dass viele der den chemischen nahe verwandten und daher in den fast ausschliesslichen Besitz der Chemie übergegangenen Gebiete der Molekularphysik mit Erfolg nicht bearbeitet werden können, ohne die mehrfach erwähnten,

*) S. 144.

gegenwärtig besonders von Clausius vertretenen und entwickelten theoretischen Betrachtungen und Hypothesen, welche die verschiedenen Zustände und Erscheinungsformen der Materie durch die Annahme verschiedener Formen von Bewegungen der körperlichen Molekeln erklären."

„Nur von diesen, aus den Grundprincipien der Mechanik, und besonders der mechanischen Wärmetheorie, hervorgegangenen Ansichten aus scheint es möglich zu sein, mit der Forschung in das Wesen des Einflusses einzudringen, den die chemische Natur der Stoffe, die atomistische Constitution der Molekeln ausübt auf die Aenderungen des Aggregatzustandes, Schmelzen und Erstarren, Verdunsten und Verdichten, auf die Spannung der Dämpfe, auf die Erscheinungen der Diffusion, Absorption, Lösung, Krystallisation, Imbibition, Endosmose und alle ähnlichen Vorgänge. Auch die Elektrolyse, und somit das ganze Gebiet der Elektrochemie scheint einer erfolgreichen theoretischen Untersuchung nur von dieser Seite aus zugänglich zu sein*). Vielleicht wird man auch bei der Betrachtung aller rein chemischen Vorgänge, der chemischen Zersetzung und Verbindung, bald jene Anschauungen nicht mehr entbehren können; sind doch denselben höchst ähnliche, unabhängig von jenen, aus der Betrachtung rein chemischer Vorgänge entsprungen**)."

Diese Voraussicht hat sich vollständig erfüllt. Die kinetischen Theorien der Aggregatzustände sind allgemein angenommen; sie haben sich als ungemein fruchtbar erwiesen und uns früher kaum geahnte Einblicke in das Wesen der kleinen Massentheilchen, der Molekeln, thuen lassen. Sie wurden bereits in den vorhergehenden Auflagen, so weit es angezeigt schien, in Betracht gezogen. In die vierte und fünfte ist auch die Clausius'sche kinetische Theorie der Elektrolyse aufgenommen worden, so wie die auf den von Williamson und Clausius entwickelten Vorstellungen beruhende kinetische Theorie der Massenwirkung von Guldberg und Waage.

Dagegen musste auch jetzt noch (im XII. Abschnitte) der Mangel einer durchgebildeten kinetischen Betrachtung der den chemischen Umsatz begleitenden Wärmewirkungen beklagt und gezeigt werden, wie auf diesem wichtigen Gebiete durch Ver-

---

*) Vergl. „Ueber die Elektricitätsleitung in Elektrolyten" von R. Clausius, Pogg. Ann. 1857, **101**, 338 ff.

) Vergl. „Ueber die Theorie der Aetherbildung" von Al. Williamson, Lieb. Ann. 1851, **77, S. 37 ff.

schleppung überlebter theoretischer Anschauungen der Thatbestand Gefahr läuft, verdunkelt und entstellt zu werden. Es hängt dies vielleicht damit zusammen, dass eine andere Voraussicht noch der Erfüllung harrt, welche in der ersten Auflage in die Worte gefasst wurde:

„Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass der Betrachtung der Bewegungen der kleinsten materiellen Theilchen ein noch viel weiter gehender Einfluss auf die chemischen Theorien gestattet sein wird. Man hat bereits die s. g. Gravitation der Himmelskörper ohne die in der Vorstellung schwierige Annahme einer durch den Raum in die Ferne wirkenden Anziehung zu erklären vermocht mittelst der einzigen Voraussetzung eines den Weltenraum erfüllenden Mediums, des Aethers, dessen Theilchen mit einer sehr lebhaften Bewegung begabt seien*). Man wird vielleicht dahin gelangen, auch die Voraussetzung anderer, jetzt allgemein angenommener Anziehungskräfte, der Affinität, Cohäsion etc., zu entbehren und die den Wirkungen derselben zugeschriebenen Erscheinungen als nothwendige Consequenzen aus den als Wärme, Licht etc. den kleinsten Theilen der Materie zukommenden Bewegungen abzuleiten**)".

Wenn nicht alle Zeichen trügen, muss uns die nächste Zukunft einer kinetischen Theorie der Affinität bedeutend näher bringen, wenn es ihr, wie wir hoffen dürfen, gelingt, auch von dem eigentlichen Wesen der Elektricität als einer eigenthümlichen Bewegungsform eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen.

Durch die Einführung der bereits angenommenen und der noch zu ersinnenden Hypothesen und Theorien wird die im Anfange unseres Jahrhunderts ausgebildete chemische Statik oder, wie wir jetzt wohl sagen dürfen, die chemische Mechanik Berthollet's eine vielfach veränderte Gestaltung empfangen. Aber obwohl fast alle Anschauungen und Voraussetzungen, von denen Berthollet ausging, sehr tiefgreifende Aenderungen erfahren haben, ist das

---

*) Le Sage, Deux Traités de Physique mécanique, publiés par Pierre Prevost, Genève et Paris, 1818; P. Prevost, De l'origine des forces magnétiques, 1788, chap. 2: „principes physiques".

**) Ein solcher Versuch ist schon vor langer Zeit gemacht worden von G. L. Le Sage, Essay de Chimie Mécanique, couronné en 1758 par l'Académie de Rouen. Ansichten dieser Art waren zu Anfang dieses Jahrhunderts sehr bekannt und verbreitet (s. z. B. Thomson, System of Chemistry, 4 edit., vol. III, p. 419), wurden seither aber bei der sehr allgemeinen Nichtachtung älterer Literatur fast ganz vergessen.

von ihm erstrebte Ziel von keiner Wandelung berührt worden; es ist ungeändert dasselbe geblieben, die Anwendung der allgemeinen Gesetze der Statik und Mechanik auf die chemischen Erscheinungen.

In dieser Unwandelbarkeit des Zieles liegt der beste Beweis der Berechtigung für Berthollet's Streben. Der lange unterbrochen gewesene Ausbau seines Werkes hat neu begonnen und ist in den letzten Jahren, entsprechend den vorzüglich ausgebildeten Hülfsmitteln unserer Zeit, rüstig gefördert worden. Die Arbeit ist mühsam, aber verhältnissmässig leicht. Der unveränderte Rahmen wird ausgefüllt mit dem neuen Materiale, das die blühende Entwicklung der Wissenschaft seither geliefert hat und noch täglich vergrössert. Der Ausbau des Werkes wird viel Zeit und Kraft erfordern; aber er wird die Mühe reichlich lohnen. Er vermag ein würdiges Denkmal zu errichten für den erhabenen Geist seines Gründers.

Druck von Otto Gutsmann. Breslau, Ring 50.

